



Universität Augsburg  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche  
Fakultät

**$(\text{SN})_x$  und *poly*-MTO:  
Studien an Benchmark-Systemen  
niederdimensionaler,  
leitfähiger Polymere**



**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg  
vorgelegt von

**Florian Reiner**

Oktober 2012

Erstgutachter: Professor Dr. Wolfgang Scherer  
Universität Augsburg

Zweitgutachter: Professor Dr. Henning Höppe  
Universität Augsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2012

*„Nichts von Wert ist jemals einfach.“ (Terry Goodkind)*



## Verwendete Abkürzungen

ATR-IR	<u>A</u> ttenuated <u>t</u> otal <u>r</u> eflection – <u>I</u> nfr <u>a</u> red
Bphen	<u>B</u> atho <u>p</u> henanthrolin (4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)
CoCp <sub>2</sub> /NiCp <sub>2</sub> /FeCp <sub>2</sub>	Cobaltocen/Nickelocen/Ferrocen
CVD	<u>C</u> hemical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition
EA	<u>E</u> lementar <u>a</u> nalyse
ESEM	<u>E</u> nvironmental <u>s</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
FK	<u>F</u> est <u>k</u> örper
GC-MS	<u>G</u> as <u>c</u> hromatography – <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry
HV	<u>H</u> och <u>v</u> akuum
ICP-OES	<u>I</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma – <u>o</u> ptical <u>e</u> mission <u>s</u> pectrometry
Infrarot-Spektren	<u>vw</u> : very weak; <u>w</u> : weak; <u>m</u> : medium; <u>ms</u> : medium strong; <u>s</u> : strong; <u>vs</u> : very strong; sh: shoulder
IPDS	<u>I</u> maging <u>p</u> late <u>d</u> iffraction <u>s</u> ystem
k-MTO	<u>k</u> eramisches <u>M</u> ethyl <u>t</u> ri <u>o</u> xorhenium
LCD	<u>L</u> iquid <u>c</u> rystal <u>d</u> isplay
LED	<u>L</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode
MPMS	<u>M</u> agnetic <u>p</u> roperty <u>m</u> easurement <u>s</u> ystem
MTO	<u>M</u> ethyl <u>t</u> ri <u>o</u> xorhenium
MTO-Bphen	Methyltrioxorhenium(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)
NMR	<u>N</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance
OLED	<u>O</u> rganic <u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode
PES	<u>P</u> otential <u>e</u> nergy <u>s</u> urface
PPMS	<u>P</u> hysical <u>p</u> roperties <u>m</u> easurement <u>s</u> ystem

PVD	<u>P</u> hysical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition
SCE	<u>S</u> aturated <u>c</u> alomel <u>e</u> lectrode
SHE	<u>S</u> tandard <u>h</u> ydrogen <u>e</u> lectrode
SQUID	<u>S</u> uperconducting <u>q</u> uantum <u>i</u> nterference <u>d</u> evice
REM-EDX	<u>R</u> astere <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskop – <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>x</u> -ray
XRD	<u>X</u> -ray <u>d</u> iffraction

## Inhalt

1 Motivation.....	11
2 Polymerisation von Methyltrioxorhenium.....	14
2.1    Monomeres und polymeres Methyltrioxorhenium.....	14
2.2    Basen-assistierte Polymerisation von Methyltrioxorhenium.....	17
2.3    Keramisches MTO interkaliert mit metallorganischen Gastmolekülen.....	23
2.3.1    Keramisches MTO interkaliert mit CoCp <sub>2</sub> .....	24
2.3.2    Röntgenbeugungsstudie an [Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [ReO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .....	35
2.3.3    Keramisches MTO interkaliert mit FeCp <sub>2</sub> .....	35
2.3.4    Keramisches MTO interkaliert mit NiCp <sub>2</sub> .....	36
2.3.5    Dünne Schichten von keramischem MTO .....	37
2.4    Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium.....	44
2.4.1    Eigenschaften der Lewis-Basen Addukte von MTO.....	44
2.4.2    Röntgenbeugungsstudie an MTO-Bphen .....	45
3 Polythiazyl: Chemische und physikalische Eigenschaften.....	47
3.1    Geschichte der (SN) <sub>x</sub> Forschung.....	47
3.2    Wichtige S-N Verbindungen für die (SN) <sub>x</sub> -Synthese .....	49
3.3    Bindungsverhältnisse in cyclischen S-N Verbindungen.....	52
3.4    Röntgenbeugungsstudien an S-N Systemen.....	54
3.4.1    Röntgenbeugungsstudie an [S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .....	55
3.4.2    Röntgenbeugungsstudie an [S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> .....	57
3.4.3    Röntgenbeugungsstudie an [S <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	60
3.5    In-situ Polymerisationsexperiment von S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> .....	62
3.6    Physikalische Messungen an (SN) <sub>x</sub> Einkristallen .....	69
3.6.1    Magnetisierung und Suszeptibilität .....	70
3.6.2    Elektrischer Widerstand und Supraleitung.....	71
3.6.3    Spezifische Wärme .....	76
4 Synthesen und Abscheidungen von Polythiazyl .....	80

4.1	Verschiedene Synthesemethoden .....	80
4.1.1	Synthese via Festkörperpolymerisation von $S_2N_2$ .....	81
4.1.2	Synthese via Reduktion von $S_3N_3Cl_3$ mit $Me_3SiN_3$ .....	82
4.1.3	Hydrolyse von $S_3N_3Cl_3$ in $H_2O$ .....	84
4.1.4	Elektrochemische Synthesen .....	86
4.2	Gasphasenabscheidung von $(SN)_x$ .....	90
4.2.1	Abscheidung von $(SN)_x$ in einer Hochvakuumbedampfungsanlage .....	90
4.2.2	Abscheidung von $(SN)_x$ in einem Schlenkkolben .....	91
4.2.3	Abscheidung von $(SN)_x$ in einer CVD-Glasapparatur .....	93
4.3	Vergleich der Syntheserouten .....	94
4.3.1	Pulver-XRD-Studien .....	94
4.3.2	ATR-IR-Studien .....	98
4.3.3	Elektrischer Widerstand abgeschiedener $(SN)_x$ Schichten .....	100
4.3.4	Fazit .....	105
5	Reaktionen von SN-Verbindungen mit Methyltrioxorhenium .....	107
5.1	Reaktion von $S_3N_3Cl_3$ mit MTO .....	107
5.2	Reaktion von $S_4N_4$ mit MTO .....	113
6	Experimenteller Teil .....	121
6.1	MTO-Synthese .....	121
6.2	Synthese von (Bisamin)methyltrioxorhenium .....	123
6.3	Synthese von keramischem MTO und Durchführung der Interkalationen .....	124
6.3.1	Probensynthese: Keramisches MTO mit und ohne Interkalationen von $CoCp_2$ , $FeCp_2$ und $NiCp_2$ .....	124
6.3.2	Probenübersicht: keramisches MTO mit Interkalaten .....	124
6.3.3	Synthese dünner Schichten von keramischem MTO .....	126
6.4	Synthese von $[Co(C_5H_5)_2]^+[ReO_4]^-$ .....	127
6.5	Synthese von Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium .....	130
6.6	Synthese von $S_4N_4$ .....	131
6.7	$(SN)_x$ -Synthese: thermisches Cracken von $S_4N_4$ über Ag-Wolle .....	132



6.8	(SN) <sub>x</sub> -Synthese: Hydrolyse von S <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> .....	135
6.9	(SN) <sub>x</sub> -Synthese: Reduktion von S <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> durch Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> .....	139
6.10	(SN) <sub>x</sub> -Synthese: Elektrochemische Synthese aus S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> AsF <sub>6</sub> .....	141
6.10.1	Synthese von [S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> .....	141
6.10.2	Technischer Aufbau der elektrochemischen Experimente .....	145
6.10.3	Elektrochemische (SN) <sub>x</sub> -Synthese .....	147
6.11	Experimentelle Durchführung der (SN) <sub>x</sub> Gasphasenabscheidungen .....	149
6.11.1	Abscheidung in einer Hochvakuumbedampfungsanlage .....	149
6.11.2	Abscheidung in einem Schlenkkolben.....	152
6.11.3	Abscheidung in einer CVD-Glasapparatur .....	153
6.12	Synthese von [S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> für Einkristalldiffraktionsexperimente .....	155
6.13	Reaktion von S <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> mit MTO .....	157
6.14	Reaktion von S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> mit MTO.....	158
6.15	Durchführung der Röntgenbeugungsstudien.....	159
6.15.1	Röntgenbeugungsstudie an [CoCp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [ReO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .....	159
6.15.2	Röntgenbeugungsstudie an C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re .....	161
6.15.3	Röntgenbeugungsstudie an [S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> .....	162
6.15.4	Röntgenbeugungsstudie an [S <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	163
6.15.5	Röntgenbeugungsstudie an [S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> .....	165
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	167
	Chemikalienübersicht.....	170
	Instrumentierung .....	172
	Literaturverzeichnis.....	176
	Liste der Publikationen.....	190
	Danksagung.....	191
	Curriculum Vitae.....	193



### 1 Motivation

Der wissenschaftliche und technische Fortschritt in der Fertigung und Entwicklung von LCD-, LED- und OLED-Materialien sowie -Technologien hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Nicht nur der Markt für neue Informationstechnologien wie Laptops, Smartphones, Tablet-PCs, Flachbildschirme oder mobile Navigationsgeräte boomt, sondern auch verwandte materialwissenschaftliche Arbeitsgebiete wie die Beleuchtungskonzepte rücken durch das Verbot der klassischen Glühbirne ab dem Jahr 2012 wieder stärker in den Fokus der Forschung. Der Einsatz von LEDs und OLEDs bietet dabei im Gegensatz zu den herkömmlichen Techniken entscheidende Vorteile: Neben der sehr hohen Leuchtkraft bei deutlich verringertem Stromverbrauch und einer außerordentlichen Lebensdauer in Verbindung mit einer optimierten CO<sub>2</sub>-Bilanz erlauben diese Technologien auch das Erschließen neuer Einsatzgebiete wie z.B. die Entwicklung flexibler oder extrem dünner Displays.

Ein weiteres wichtiges Thema stellen in Deutschland auf Grund des beschlossenen Ausstieges aus der Kernenergie zum Jahr 2022 die regenerativen Energiequellen dar, allen voran der Bereich der Photovoltaik. Eine vom Bundesverband der Solarwirtschaft [1] in Auftrag gegebene Studie belegt, dass die jährliche Leistung durch Solarstrom in Deutschland von 9,8 GW im Jahr 2009 auf 18 GW im Jahr 2010 gesteigert wurde. Für 2020 hält diese Studie einen Bereich von 52 – 70 GW Jahresleistung für realistisch, was ca. 10 % des benötigten Strombedarfs in Deutschland entspricht.

Alle diese Technologien haben dabei eine gemeinsame Schnittstelle. Sie benötigen transparente, gut leitfähige, kostengünstige und einfach herzustellende Elektrodenmaterialien, die dabei einfach und reproduzierbar auf verschiedenen Substraten aufbringbar sein müssen. Hier kommt hauptsächlich ITO (Indium-Tin-Oxide) zum Einsatz [2, 3, 4, 5], welches ein Mischoxid aus 90 % In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10 % SnO<sub>2</sub> verkörpert und in Pulverform eine gelb-grünliche Farbe aufweist. In dünnen Schichten von < 300 nm ist es bei einem spezifischen Widerstand von  $\rho_{RT} = 0,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  [6, 7] transparent und farblos.

ITO weist jedoch mit seiner Abhängigkeit von der Verfügbarkeit und dem Preis des seltenen Metalls Indium einen gravierenden Nachteil auf. Die weltweite Nachfrage nach Indium betrug 2006 234 t, was ca. 40 % der aktuellen Jahresproduktion entspricht [8]. Für 2030 wird ein Anstieg der Nachfrage auf 1911 t prognostiziert, was bei aktueller Förderleistung eine dramatische Unterversorgung an Indium bedeutet [9]. Eine dauerhafte und einfache Steigerung der Indium-Produktion kann schließlich nicht gewährleistet werden, denn Indium repräsentiert mit 240 ppb (24 g pro 100 t Festgestein) und einer abgeschätzten weltweiten

Reserve von nur 16000 t ein sehr seltenes Element [8]. Zudem ist eine direkte Förderung aus sulfidischen Erzen auf Grund der geringen Konzentration ökonomisch nicht interessant, so dass die Hauptmenge von Indium immer noch als Nebenprodukt bei der Produktion von Zink, Kupfer und Blei anfällt. Dies alles wirkt sich signifikant auf den aktuellen Marktpreis aus. Dieser lag 2003 noch bei 170 US\$/kg, stieg bis 2006 auf 918 US\$/kg und liegt aktuell Ende 2011 bei 620 US\$/kg [9]. Ein weiterer starker Preisanstieg ist dabei in den nächsten Jahren auf Grund der wachsenden Nachfrage an Indium zu erwarten.

Erste Versuche, ITO-Beschichtungen durch Alternativen wie Silber-Zinn-Oxid oder Zink-Zinn-Oxid zu substituieren, erwiesen sich auf Grund der geringeren Qualität und niedrigeren Leistung als nicht praktikabel [8]. Andere Alternativen z.B. auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren oder anderen polymeren Nanopartikeln stehen erst ganz am Anfang des technischen Einsatzes.

Die Loslösung der Abhängigkeit der wirtschaftlichen und gesellschaftlichen Entwicklung von seltenen sogenannten strategischen Metallen wie Indium ist dabei eine grundlegende Herausforderung für die Wissenschaft und wird aktuell viel diskutiert [10, 11, 12]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb speziell mit der Exploration und Entwicklung alternativer Materialien für dünne, leitfähige und transparente Elektroden im Bereich der LCD-, LED- und OLED-Technologien. Hierfür wurden zwei völlig unterschiedliche Systeme untersucht und deren Synthese und Abscheidung weiterentwickelt. Die Produkte wurden darüber hinaus chemisch und physikalisch charakterisiert.

Als erstes potentiell Elektrodenmaterial wurde das metallorganische Oxid *poly*-MTO [13] untersucht. Anorganische Rheniumoxide repräsentieren dabei eine vielversprechende Materialklasse, die bereits bei zahlreichen Anwendungen in der modernen Technik Verwendung findet. So werden Rheniumoxide für elektrisch leitfähige Schichten in Displays, für Dünnschicht-Kondensatoren, in Widerständen und als Diffusionsbarrieren in elektronischen Bauteilen eingesetzt [14]. Bei *poly*-MTO handelt es sich um ein leitfähiges Polymer, das die klassischen anorganischen Oxide im Hinblick auf besondere mechanische Eigenschaften (z.B. hohe Elastizität) ergänzen könnte. Vorversuche der Abscheidung unter Solvo-Thermal- oder PVD-Bedingungen lieferten vielversprechende Ergebnisse [15]. Speziell die Dünnschichtsynthese aus der Gasphase sollte mit dieser Arbeit weiter exploriert und verfeinert werden.

Das zweite interessante Elektrodenmaterial stellt das supraleitende anorganische Polymer Polythiazyl  $(\text{SN})_x$  [16] dar. Dieses besteht ausschließlich aus den quasi unbegrenzt verfügbaren und somit sehr kostengünstigen Elementen Schwefel und Stickstoff. Für  $(\text{SN})_x$  wurden

bereits zahlreiche Synthesen entwickelt sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften detailliert untersucht. Für technische Anwendungen gibt es mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten. So wurde  $(\text{SN})_x$  bereits erfolgreich in Solarzellen [17, 18], Transistoren [19, 20], LEDs [21], Batterien [22, 23, 24] sowie als Elektrodenmaterial [25, 26] eingesetzt. Der entscheidende Nachteil von  $(\text{SN})_x$ , welcher bisher den technologischen Durchbruch verhindert hat, liegt jedoch in der zeitaufwendigen Synthese über zudem explosive Zwischenstufen wie  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $\text{S}_2\text{N}_2$ . Diese Arbeit soll die bestehenden Syntheserouten optimieren und im Hinblick auf die praxisrelevante Verwendung analysieren, sowie neue Synthesewege explorieren und die jeweiligen Produkte hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften vergleichen. Zudem soll die Gasphasenabscheidung von  $(\text{SN})_x$ -Prekursoren, die aus verschiedenen Syntheserouten erhalten wurden, in Form dünner Schichten weiterentwickelt werden, um so einen sicheren, kostengünstigen und großtechnisch umsetzbaren Einsatz von  $(\text{SN})_x$  zu ermöglichen.

Darüber hinaus sollen grundlegende physikalische und chemische Eigenschaften der monomeren und polymeren Spezies sowie die Polymerisationsmechanismen von MTO und  $(\text{SN})_x$  näher untersucht werden, um damit ein tieferes Verständnis für die direkte Verknüpfung zwischen der Natur des Polymerisationsprozesses und den daraus resultierenden Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten oder einkristallinen Volumenmaterialien zu erhalten.

## 2 Polymerisation von Methyltrioxorhenium

### 2.1 Monomeres und polymeres Methyltrioxorhenium

Die Ausgangsverbindung zur Synthese von *poly*-MTO ist das metallorganische Oxid Methyltrioxorhenium ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ). Dieses stellt aus materialwissenschaftlicher Sicht ein interessantes Precursormolekül dar, da es auf Grund seines Aufbaus mit der metallorganischen „ $\text{CH}_3\text{-Re}$ “-Methylgruppe und der anorganischen  $\text{ReO}_3$ -Einheit bereits ein Hybridmaterial verkörpert. MTO hat eine hohe thermische Stabilität und ist über mehrere Wochen stabil an Luft lagerbar [27]. Erste Berichte über die Synthese von MTO stammen aus dem Jahr 1979 von Beattie und Jones [28]. Die ursprüngliche Synthese lieferte dabei in einem zeitlich aufwendigen Prozess nur wenige Milligramm Produkt und wurde deshalb durch effizientere Herstellungsrouten ersetzt [29, 30], welche MTO in großen Mengen und hoher Reinheit verfügbar machen. MTO verkörpert einen effizienten Katalysator für die Oxidation von Alkenen, Alkinen, Aromaten, Schwefelverbindungen, Phosphinen, Arsenwasserstoffen, Aminen [31, 32, 33] und besitzt herausragende katalytische Eigenschaften in der Olefin Metathese [34, 35, 36, 37, 38] und bei Olefinierungsprozessen [39]. Darüber hinaus kann MTO als Precursormolekül für die Synthese von nanostrukturiertem Rheniumdioxid [40] oder von verschiedenwertigen  $\text{MM}'\text{O}_3$ -Oxiden (M, M': Übergangsmetalle) [41] herangezogen werden.

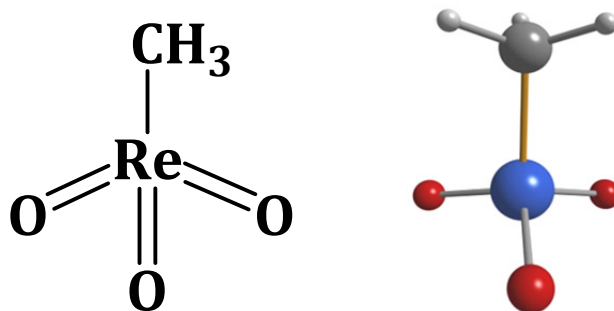


Abbildung 1: Lewis-Formel (links) und Kugel-Stab-Modell (rechts) von Methyltrioxorhenium.

1992 wurde zum ersten Mal durch Herrmann, Fischer und Scherer [13] beobachtet, dass MTO in wässriger Lösung bei 80 °C einen goldfarbenen polymeren Feststoff bildet. Die analytische Untersuchung des goldfarbenen Niederschlages ließ den Schluss zu, dass es sich um polymeres Methyltrioxorhenium einer Probenstöchiometrie von  $(\text{CH}_3)_{0,92}\text{ReO}_3$  handelte. Auf Grund des amorphen Charakters dieses Materials gestaltete sich die Untersuchung der zu

Grunde liegenden Struktur als schwierig. Das erste Strukturmodell stammt von Herrmann *et al.* [42].

Dieses zeigt, dass das Polymer aus nur locker übereinander liegenden  $\{\text{MeReO}_3\}_\infty$ -Schichten besteht, wobei jede zweite Schicht durch eine Schicht von Wassermolekülen von der nächsten getrennt ist. Abbildung 2 zeigt das Strukturmodell für *poly*-MTO.

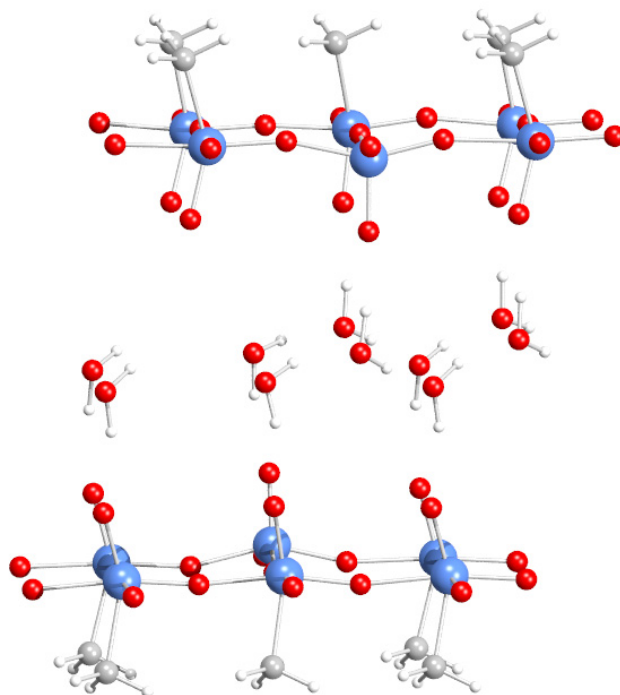


Abbildung 2: Kugel-Stab-Modell der schichtartigen Struktur von *poly*-MTO. Diese wurde aus Pulverdaten abgeleitet [43].

Die Wassermoleküle dienen als ordnendes Element für die Stapelung der  $\{\text{ReO}_2\}_\infty$ -Schichten und bilden zur Stabilisierung Wasserstoffbrücken aus. Auf Grund der lediglich schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen der übrigen Schichten besitzt *poly*-MTO eine graphitartige Verreibbarkeit, was einen Einsatz als Schmiermittel analog den Dichalcogeniden wie  $\text{MoS}_2$  ermöglicht.

Wachter [44] fand einen neuen Syntheseweg für polymeres MTO. Bei diesem entstand das Polymer in einer anderen Modifikation, welche sich in ihren mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften [45] stark von der wässrigen *poly*-MTO Modifikation unterschied. Das Polymer bildete sich hier durch eine wasserfreie thermische Umsetzung bei einer Temperatur von 120 °C oberhalb des Schmelzpunktes von MTO bei 106 °C. Das Produkt ähnelt optisch und mechanisch einer Keramik. Es fällt als harter und spröder Feststoff mit einer vergleichbaren Härte wie typische Übergangsmetalloxide (z.B.  $\text{ReO}_3$ ) aus und weist

keine graphitartige Morphologie auf. Daher wird es auch als „keramisches MTO“ [45] bezeichnet. Keramisches MTO ist zwar auch aus Schichten aufgebaut, diese sind jedoch nicht gleichmäßig gestapelt angeordnet, da die ordnenden Wassermoleküle fehlen. Jene Schichten sind zusätzlich über Re-O-Re Brücken verknüpft. Die daraus folgende hohe Sprödigkeit des Materials ist typisch für oxidische Keramiken. Hier verhindern gerichtete, kovalente Bindungen zwischen Metall und Sauerstoff eine leichte Verformbarkeit des Materials [46]. Keramisches MTO besitzt eine geringere Kristallinität als *poly*-MTO und weist eine ausgeprägte Stapelfehlordnung auf [43], was sich in stark verbreiterten, asymmetrischen Reflexen in Röntgenpulverdiffraktogrammen äußert.

*Poly*-MTO und keramisches MTO sind im Gegensatz zu monomerem MTO elektrisch leitfähig. Die Leitfähigkeit ist chemisch induziert und kommt auf Grund zweier wichtiger Faktoren zustande. Der erste Grund ist die Verknüpfung der Rhenium-Atome über  $\{\text{Re-O-Re}\}_{\infty}$ -Sauerstoffbrücken zu zweidimensionalen  $\{\text{ReO}_2\}_{\infty}$ -Netzwerken. Dies bewirkt, wie anhand von Bandstrukturechnungen gezeigt werden kann [46], die Ausbildung eines Leitungsbandes durch die  $\pi$ -Wechselwirkungen der  $2p$ -Orbitale an den äquatorialen Sauerstoffatomen mit den drei  $d$ -Atomorbitalen an den Rheniumatomen. Eine genaue Betrachtung der Bandstruktur liefern die Arbeiten von Eickerling [43] und Helbig [46]. Das Rhenium-Atom liegt in *poly*-MTO und keramischem MTO auf Grund der Präsenz der vier verbrückenden Re-O-Re Bindungen innerhalb der Schicht, der Methylgruppe und der Re=O Bindung formal in der höchsten Oxidationsstufe (+VII) vor und repräsentiert somit ein  $\text{Re}(d^0)$ -Zentrum. Auf Basis dieser Betrachtung wären alle Elektronen an den Rhenium-Atomen lokalisiert und es stünden keine freien Valenzelektronen für die Ausbildung eines Leitungsbandes zur Verfügung.

Der zweite Grund für die Ausbildung der Leitfähigkeit in keramischem MTO und *poly*-MTO ist ein partieller Methylgruppenverlust bei der Synthese. Wachter [44] berichtete basierend auf ersten Untersuchungen, dass die Demethylierung von wasserfreiem *poly*-MTO allein über die Bildung von Methan verläuft. Dabei lässt die Menge an freigesetztem Methan einen direkten Rückschluss auf die Zahl der abgespaltenen Methylgruppen zu. Dieser Mechanismus wurde durch Herrmann *et al.* [45] näher untersucht, da in der Arbeit von Wachter [44] unklar bleibt, wie die Bildung von Methan chemisch erfolgen soll. Herrmann *et al.* [45] untersuchten die flüchtigen Nebenprodukte bei der Synthese von keramischem MTO mit Hilfe von NMR-Spektroskopie- und GC-MS-Studien. Dabei konnten neben Methan auch Propan, Ethen, Wasser und Methylformiat in nicht näher spezifizierten Mengen nachgewiesen werden.



Der Verlust der Methylgruppen führt formal zu Re (+VI) Zentren, die jeweils ein freies Elektron besitzen [47], welches in das Leitungsband abgegeben wird. Mit Hilfe von Magnetisierungsstudien konnten Miller *et al.* [48] zeigen, dass nur ein kleiner Prozentsatz von 0,05 % der „freien“ Elektronen an den Re-Atomen lokalisiert bleibt.

Speziell bei keramischem MTO kann der Gehalt der Methylgruppen direkt über die Reaktionsbedingungen gesteuert werden. So publizierten R. Herrmann *et al.* [45] Werte für das C/Re-Verhältnis zwischen  $x = 0,22$  und  $x = 0,9$ . Zu hohen  $x$ -Werten steigt der spezifische Widerstand stark an, da dort auf Grund der geringen Elektronenkonzentration im Leitungsband starke Lokalisierungseffekte eine Rolle spielen. Für sehr geringe  $x$ -Werte sind hingegen erhöhte Synthesetemperaturen notwendig. Diese sind verbunden mit einer strukturellen Veränderung des Polymers. So konnte durch Elementaranalytik ein Sauerstoffunterschuss beobachtet werden, welcher zu Störungen des  $\{\text{ReO}_2\}$ -Wirtsgitters führt. Auch dies erhöht den spezifischen Widerstand des Produktes. Der spezifische Widerstand von keramischem MTO beträgt (bei  $x = 0,9$ ) bei Raumtemperatur  $4,1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  [45] und ist damit niedriger als der von *poly*-MTO mit  $6 \text{ m}\Omega\text{cm}$  [49]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von *poly*-MTO wurden im Rahmen zahlreicher Studien [42, 45, 47, 48, 49, 50, 51] untersucht und beschrieben.

### 2.2 Basen-assistierte Polymerisation von Methyltrioxorhenium

Die Polymerisation von MTO wird durch die Koordination eines Donorliganden an das Rhenium-Zentrum aktiviert. So kann durch die Wahl des entsprechenden Donors die benötigte Reaktionstemperatur gesteuert werden. Aus der Schmelze benötigt man  $106 \text{ }^\circ\text{C}$ , in Wasser  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , in der Gegenwart von 2,2'-Bipyridin  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  und in Gegenwart von flüssigem oder gasförmigem Ammoniak reichen schon Temperaturen unter  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  für die Einleitung der Polymerisation [27]. Dieses Kapitel soll einen tieferen Einblick in den zu Grunde liegenden Reaktionsverlauf geben. Betrachten wir zunächst die Bindungsverhältnisse innerhalb des Strukturgerüsts von monomerem MTO (siehe Abbildung 3).

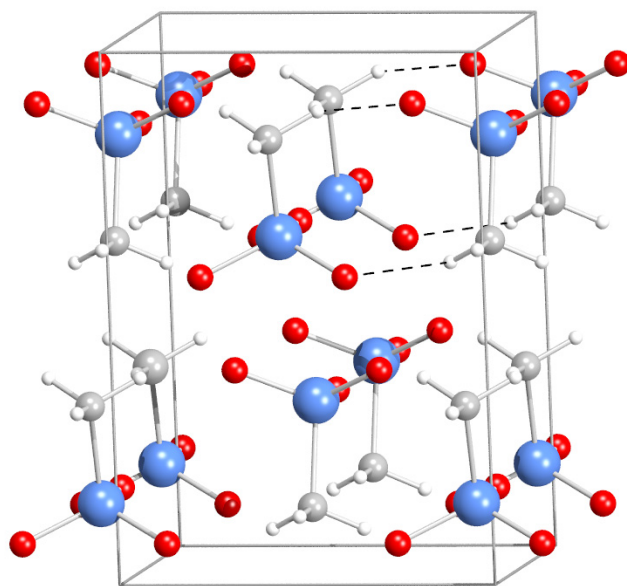


Abbildung 3: Festkörperstruktur von MTO. Die Blickrichtung ist entlang der kristallographischen *c*-Achse [27]. Die schwarzen, gestrichelten Linien symbolisieren die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen. Das Strukturmodell basiert auf Neutronenstreuexperimenten bei 5 K [42].

MTO liegt im Festkörper nicht in Form eines ausgedehnten dreidimensionalen Oxid-Netzwerks vor, sondern es besteht aus einzelnen Molekülen, welche nur über schwache Wasserstoffbrücken miteinander gebunden sind. Bulk MTO kann also am besten als eine dichteste Packung von einzelnen MTO-Molekülen beschrieben werden und zeigt eine gewisse Verwandtschaft zu hexagonal-dichtesten Kugelpackungen. Jedes MTO-Molekül wird dabei von einem Polyeder eingerahmt, welcher durch 4+6+4 benachbarten Molekülen aufgespannt wird. Einen Hinweis auf die Dimerisierung einzelner Moleküle innerhalb der Struktur von MTO liefern theoretische Rechnungen [52]. Anhand dieser ergeben sich die in Abbildung 4 dargestellten Dimere.

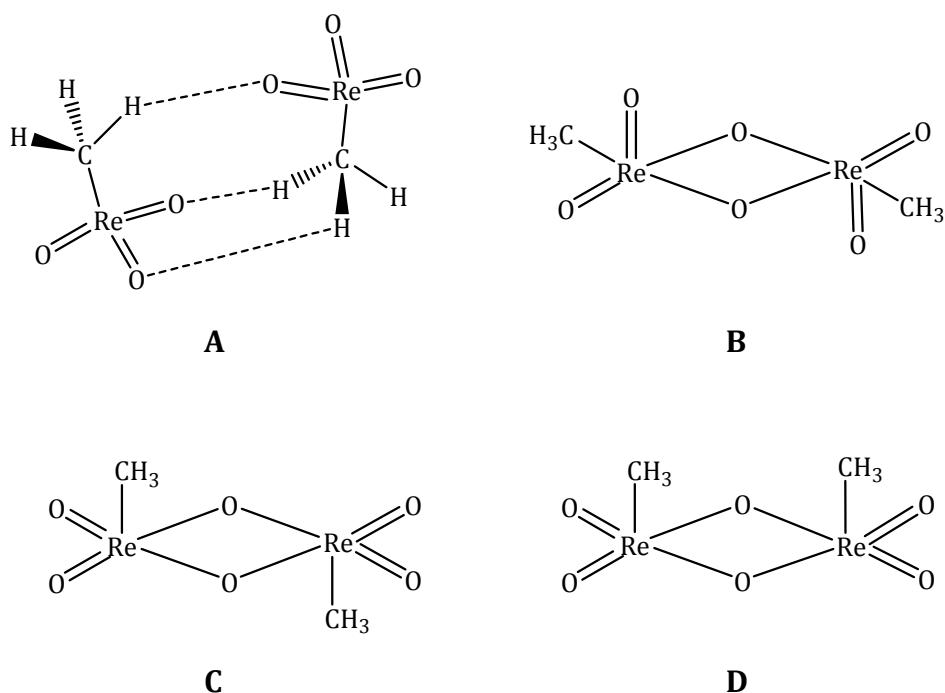


Abbildung 4: Berechnete dimere Strukturen von MTO. A gemäß [53]; B-D gemäß [52].

Nur das Dimer **A** zeigt eine strukturelle Verwandtschaft zu den in Abbildung 3 gezeigten Dimeren innerhalb der Festkörperstruktur von MTO. Auch konnte nur Dimer **A** durch IR-Studien in Argon-Matrix-Isolationsstudien nachgewiesen werden. Als weiteren Hinweis zeigen die Berechnungen von Vaz *et al.* [53], dass die Oxo-verbrückten Dimere **B-D** keine absoluten Minima auf der PES (potential energy surface) darstellen. Im Gegensatz dazu ist die Bildung von Dimer **A** auch in der Gasphase energetisch begünstigt.

Die Entstehung von Dimer **A** gibt einen Einblick in den eigentlichen Formalismus für die basenkatalysierte Polymerisation von MTO. So wird die Polymerisation im ersten Schritt durch die Koordination eines Donorliganden (z.B. H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub>) an das Rhenium-Zentrum unter der Bildung eines Adduktes initiiert. Experimentell findet diese Theorie ihre Bestätigung darin, dass durch die Verwendung einer stärkeren Base eine schnellere und bei niedrigerer Temperatur ablaufende Polymerisationsreaktion stattfindet [27]. Mit Zunahme der Basizität steigt die Schwächung (d.h. Aktivierung) der Re-C-Bindungen und der Re-C-O-Bindungswinkel im Vergleich zu „isoliertem“ MTO an. Ein erster Versuch, den Polymerisationsmechanismus mit Hilfe eines Polykondensationsprozesses zu erklären, stammt von Herrmann und Fischer [50] und ist in Abbildung 5 dargestellt.

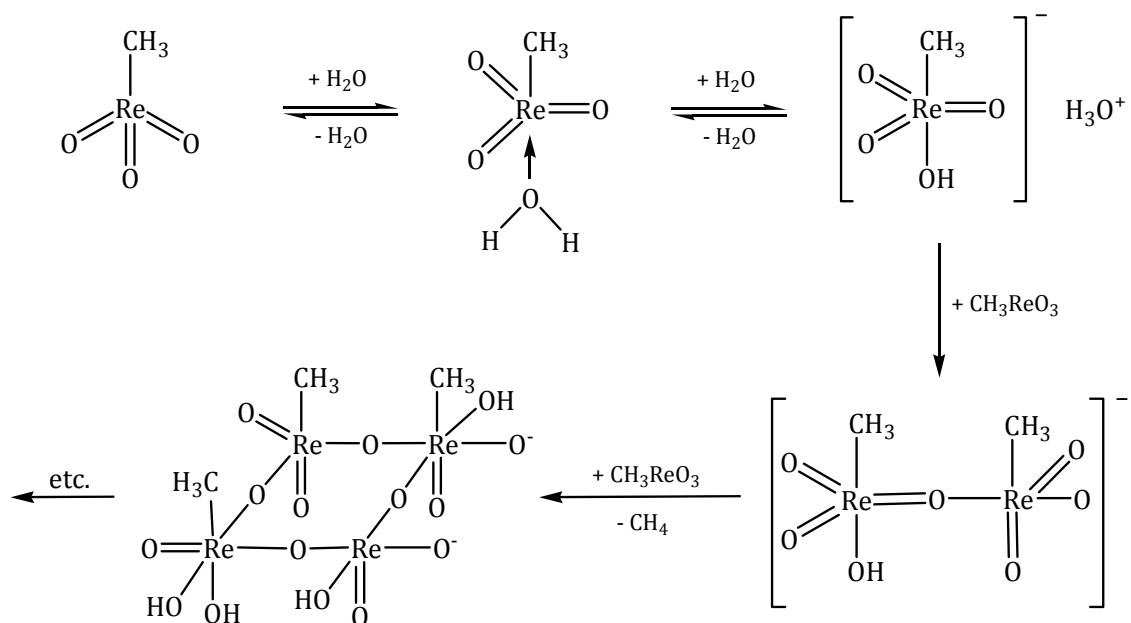


Abbildung 5: Von Herrmann und Fischer vorgeschlagener Polykondensationsmechanismus für die Polymerisation von MTO [50].

Dieser vorgeschlagene Mechanismus setzt im ersten Schritt die Bildung eines MTO- $\text{H}_2\text{O}$ -Adduktes voraus. Danach wird nach einem Deprotonierungsschritt eine anionische Hydroxospezies gebildet, welche wiederum ein MTO Molekül nukleophil angreift und eine Oxo-verbrückte dimere Spezies bildet. Diese soll durch die Reaktion mit weiteren MTO Molekülen unter Abspaltung von Methan zu einer Vorstufe von *poly*-MTO reagieren. Dieser Reaktionsmechanismus scheint jedoch nicht wahrscheinlich zu sein, da die Basizität der Oxogruppen in Re(VII)-Komplexen auf Grund der starken  $\pi$  ( $\text{O} \rightarrow \text{Re}$ ) Donation stark reduziert ist. Somit wird die Ausbildung von Oxo-Brücken zwischen den Re-Zentren der MTO Moleküle in Form von oligomeren Re(VII) Strukturen so stark erschwert, dass dieser Mechanismus als unwahrscheinlich angesehen werden muss. Es gelang bisher außerdem nicht, die in Abbildung 4 gezeigten Dimere **B-D**, die diesen Mechanismus stützen würden, zu isolieren oder während der Reaktion nachzuweisen.

Während auch das in Abbildung 5 gezeigte MTO- $\text{H}_2\text{O}$ -Addukt noch nicht stabil isoliert und nachgewiesen werden konnte, gelang dies mit Hilfe von IR-Studien in einer Argon-Matrix [54] an dem in Abbildung 6 dargestellten MTO- $\text{NH}_3$ -Addukt.

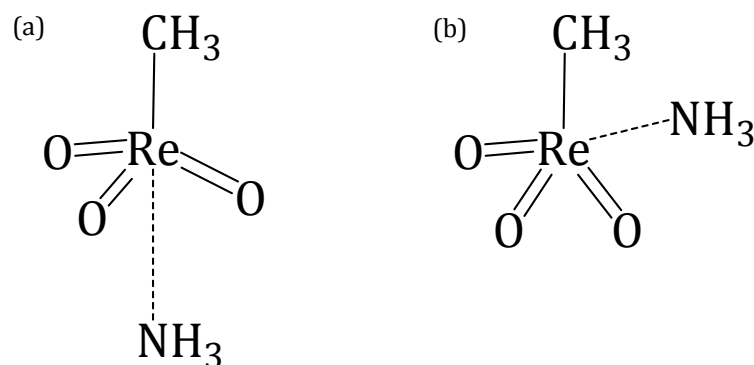


Abbildung 6: Auf Basis von DFT-Rechnungen optimierte Modelle für *trans* (a)- und *cis* (b)- koordinierte MTO-NH<sub>3</sub>-Basenaddukte. Wichtige Geometrieparameter: (a) C<sub>3v</sub> Symmetrie; Abstände: Re-C 2,093 Å; Re-N 2,532 Å; Re-O 1,728 Å; Winkel: C-Re-N 180 °; C-Re-O 98,7 °; (b) C<sub>s</sub>-Symmetrie; Abstände: Re-C 2,127 Å; Re-N 2,458 Å; Re-O 1,719/1,729 Å; Winkel: C-Re-N 79,2°; C-Re-O 91,9/115,8° [27].

Sowohl *cis*- als auch *trans*-Form stellen stabile Minima auf der Potentiellen Energieoberfläche dar. Mit Hilfe von Dichtefunktional-Theorie-Studien konnte gezeigt werden, dass nur die *cis*-Koordination die erwartete Aufweitung der Re-C-Bindung um 0,045 Å von 2,082 Å auf 2,127 Å relativ zu MTO aufweist. Die Aufweitung bei der *trans*-Form beträgt dagegen nur 0,012 Å. Auch die Re-N-Bindungslänge ist bei der *cis*-Form kürzer, was zu einer stärkeren Aktivierung der Re=O-Bindung führt.

Aktuelle Studien von Scherer *et al.* [27] belegen, dass die Polymerisation im ersten Schritt nicht über die Ausbildung von Mono-Basenaddukten eingeleitet wird, sondern über den Diaddukt-Komplex (Bisamin)methyltrioxorhenium (CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Dieser Komplex konnte in dieser Arbeit erstmals für Röntgenbeugungsstudien isoliert und kristallisiert werden. Frühere Versuche, (Bisamin)methyltrioxorhenium mit Hilfe von Matrix Isolationsexperimenten zu isolieren, führten immer zu dem 1:1 Addukt CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> [54]. Eine einwandfreie Unterscheidung zwischen Mono- und Bisaminkomplex ist über ihre Schwingungsmoden im IR-Spektrum möglich. Die Streckschwingungen des Monoaminkomplexes ( $\nu(\text{ReO}_3)$ : 942 cm<sup>-1</sup>, 951 cm<sup>-1</sup>) sind deutlich verschieden von denen des Bisaminkomplexes ( $\nu(\text{ReO}_3)$ : 960 cm<sup>-1</sup>, 935 cm<sup>-1</sup>, 910 cm<sup>-1</sup>) [55]. In dieser Arbeit konnten experimentell Streckschwingungen bei 958 cm<sup>-1</sup>, 930 cm<sup>-1</sup> und 912 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden.

Die Synthese und Gewinnung der Einkristalle von CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist in Kapitel 6.2 beschrieben. Abbildung 7 zeigt das verfeinerte Strukturmodell von CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die im Vergleich zu MTO um 0,1 Å aktivierte Re-C Bindung zeigt dabei deutlich, dass die Ausbildung von NH<sub>3</sub>-MTO-Diaddukten gegenüber den Monoaddukten aus Abbildung 6 energetisch bevorzugt ist. Die Aufweitung der Re=O Bindungen beträgt zwischen 0,01 Å und 0,05 Å.

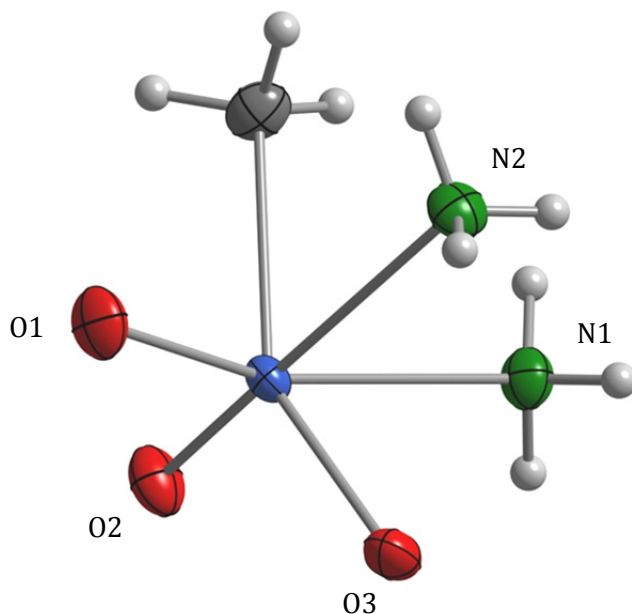


Abbildung 7: Verfeinertes Einkristall-Strukturmodell von  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot (\text{NH}_3)_2$  bei 100 K (Schwingungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) [27]. Abstände: Re-O1 1,7181(44) Å; Re-O2 1,7283(56) Å; Re-O3 1,7654(35) Å; Re-N1 2,2875 Å; Re-N2 2,2644(69) Å; Re-C 2,1847(62) Å. Winkel: O1-Re-O2 104,849(224)°; O1-Re-O3 105,263(201)°; O2-Re-O3 105,428(229)°; O1-Re-C 92,277(213)°; N1-Re-N2 78,443(189)°; N1-Re-O3 79,084(176)°.

Getrocknetes  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot (\text{NH}_3)_2$  in Pulverform ist schon bei Raumtemperatur unter Normaldruck flüchtig und führt bei der Lagerung in einem geschlossenen Gläschen unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  zur Ausbildung von Einkristallen des MTO- $\text{NH}_3$  Dimers  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot (\text{NH}_3)]_2$  an der Glaswand. Diese dimere Spezies kann auch durch die Extraktion einzelner Ammoniak-Moleküle im Vakuum oder in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Das aus Einkristall-Diffraktionsstudien erhaltene Strukturmodell für  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot (\text{NH}_3)]_2$  ist in Abbildung 8 dargestellt. Das Re(VII) Zentrum ist offensichtlich erst durch die Koordination von zwei Donorliganden elektronisch abgesättigt. Dies führt zu einer Reduktion der Lewis-Azidität am Metallzentrum und damit zu einer Aktivierung der Re-C und Re=O Bindungen. Auf diese Weise wird die Verbrückung der einzelnen Rhenium-Zentren über bereits geschwächte Re=O Doppelbindungen ermöglicht. Die Existenz dieses Dimers lässt den Schluss zu, dass der Reaktionsmechanismus der Polymerisation von MTO über die Ausbildung der MTO- $\text{NH}_3$ -Diaddukte abläuft, da diese zum einen bereits Oxo-Verbrückungen und zum anderen auch aktivierte Re-C und Re=O Bindungen aufweisen.

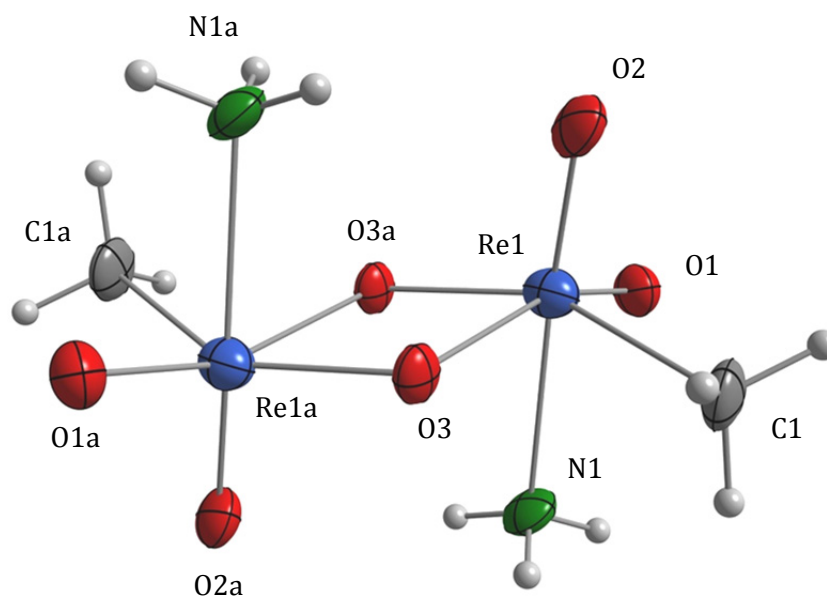


Abbildung 8: Verfeinertes Einkristall-Strukturmodell von  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{NH}_3)]_2$  bei  $-100^\circ\text{C}$  (Schwingungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) [27]. Abstände: Re1-Re1a 3.230(2) Å; Re1-O1 1.701(11) Å; Re1-O3a 1.884(11) Å; Re1a-O3a 2.170(10) Å; Re1-O2 1.697(14) Å; Re1-N1 2.279(14) Å; Re1-C1 2.176(17) Å. Winkel: O3a-Re1-C1  $147.5(6)^\circ$ ; O1-Re1-N1  $83.0(6)^\circ$ ; Re1-O3a-Re1a  $105.4(5)^\circ$ ; O3-Re1-N1  $79.3(5)^\circ$ ; O3a-Re1-N1  $82.6(5)^\circ$ ; O2-Re1-C1  $90.9(7)^\circ$ .

Das dimere  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{NH}_3)]_2$  ist nur unter Kühlung bei  $-30^\circ\text{C}$  stabil und polymerisiert bereits ab  $0^\circ\text{C}$  langsam zu *poly*-MTO mit interkalierten  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Die Verbrückung der Dimere erfolgt über zwei Oxo-Brücken zwischen zwei verzerrt-oktaedrisch koordinierten  $\text{CH}_3\text{ReO}_3\text{-NH}_3$ -Molekülen. Hier weist das Re(VII)-Zentrum also zwei Donorbindungen auf (Re-N und  $\text{Re}^{\cdots}\text{O}=\text{Re}$ ). Durch den *trans*-Einfluss dieser Donorliganden kommt es zu einer noch deutlicheren Aufweitung der Re-C-Bindung, was eine einfachere Eliminierung der Methylgruppen im Vergleich zu den Mono-Addukten ermöglicht. Dies erklärt die schon bei  $0^\circ\text{C}$  einsetzende Polymerisation.

### 2.3 Keramisches MTO interkaliert mit metallorganischen Gastmolekülen

In dieser Arbeit wurde keramisches MTO (k-MTO) direkt in der Schmelze mit verschiedenen metallorganischen Gastmolekülen interkaliert. Hierfür kamen  $\text{CoCp}_2$ ,  $\text{FeCp}_2$  und  $\text{NiCp}_2$  zum Einsatz. Das Ziel war eine gezielte Manipulation der elektronischen und magnetischen Ei-

genschaften. Zudem wurde die Absenkung der benötigten Polymerisationstemperatur auf Grund des Donor-Einflusses des Gastmoleküls untersucht.

Miller *et al.* [48] untersuchten 2005 bereits die Auswirkungen der Interkalation des organischen Donor-Moleküls Tetrathiofulvalen (TTF) auf *poly*-MTO. Mit Hilfe des Elektronendonormoleküls sollte dabei die Ladungsträgerdichte in *poly*-MTO gezielt erhöht werden, so dass daraus eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit resultiert. Dies gelang jedoch nicht. Mit steigendem TTF-Gehalt wurde die metallische Leitfähigkeit unterdrückt. Bei einem Interkalationswert von 100 % wurde die Probe zum elektrischen Isolator. Durch magnetische Messungen konnte gezeigt werden, dass durch die Interkalation die itineranten Elektronen aus dem Leitungsband an den Rheniumatomen lokalisiert werden, was zu einer geringeren Leitfähigkeit mit zunehmendem Interkalationsgrad führt.

### 2.3.1 *Keramisches MTO interkaliert mit CoCp<sub>2</sub>*

Erste Versuche der Interkalation von MTO mit CoCp<sub>2</sub> wurden am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften an der Universität Augsburg bereits im Rahmen einer Diplomarbeit von Robert Miller [56] durchgeführt. Die Motivation für die Verwendung von CoCp<sub>2</sub> liegt in seiner Schalenstruktur. Cobalt besitzt in Cobaltocen eine Elektronenkonfiguration von d<sup>7</sup> und ist damit gemäß der 18-Valenzelektronen-Regel nicht stabil, da das zusätzliche Elektron ein energetisch hochliegendes Molekülorbital besetzt, was zu einer Destabilisierung führt. Die Abgabe des zusätzlichen Elektrons bei der Polymerisation von MTO führt zum d<sup>6</sup>-konfigurierten Cobaltocenium Kation [CoCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, welches chemisch vor allem gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabil ist [57]. Zum anderen könnte der Übertrag der zusätzlichen Elektronen in das Leitungsband von k-MTO zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und damit zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit führen. Deshalb stellt die Interkalation von k-MTO mit CoCp<sub>2</sub> den Zugang zu einem vielversprechenden Hybridmaterial dar. Entsprechende Proben zur Verifizierung wurden zwar bereits durch Miller [56] synthetisiert, auf Grund der ungeeigneten Probengeometrie und hohen Sprödigkeit des Materials konnte jedoch bisher kein spezifischer Widerstand der mit CoCp<sub>2</sub> interkalierten Proben bestimmt werden, um so Rückschlüsse über den Einfluss der Interkalation auf die elektronische Struktur des keramischen MTO ziehen zu können. Erst im Rahmen dieser Arbeit gelang reproduzierbar die Abscheidung dünner, homogener Schichten dieses Hybridmaterials. Die Ergebnisse der physikalischen Messungen sind in Kapitel 2.3.5 zusammengefasst.



Miller [56] konnte mit Hilfe von Pulver-XRD-Studien zeigen, dass mit steigenden Interkalationsgraden von  $\text{CoCp}_2$  ab einem Schwellwert von ca. 20 mol% die Ausbildung einer neuen kristallinen Phase in den Proben einsetzt. Die Zusammensetzung oder Struktur dieser neuen Verbindung konnte jedoch nicht näher identifiziert oder charakterisiert werden.

Die Änderung der Probenmorphologie konnte auch anhand von REM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Während keramisches MTO keine kristallinen Bereiche zeigt und nur eine amorphe, poröse Oberfläche aufweist, kann man, wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, nach der Interkalation von 48 %  $\text{CoCp}_2$  die Ausbildung von stark kristallinen würfelartigen Strukturen erkennen. Dieser Trend verstärkt sich noch mit ansteigendem Interkalationsgrad.

Mit zunehmendem Interkalationsgrad verlieren die k-MTO Proben ihren gold-bronze farbenen Glanz. Während die Proben bei geringen Gehalten von bis zu 10 %  $\text{CoCp}_2$  noch typisch gold-bronze farben erscheinen, so weisen sie mit höheren Interkalationsgraden einen schwarzen, metallischen Glanz auf. Bei 58 %  $\text{CoCp}_2$  erhält man ein matt schwarzes, sprödes und hartes Produkt.

Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde mit Hilfe von ICP-OES- und EA-Studien sichergestellt. Die Ergebnisse sind im experimentellen Teil in Kapitel 6.3.2 hinterlegt.

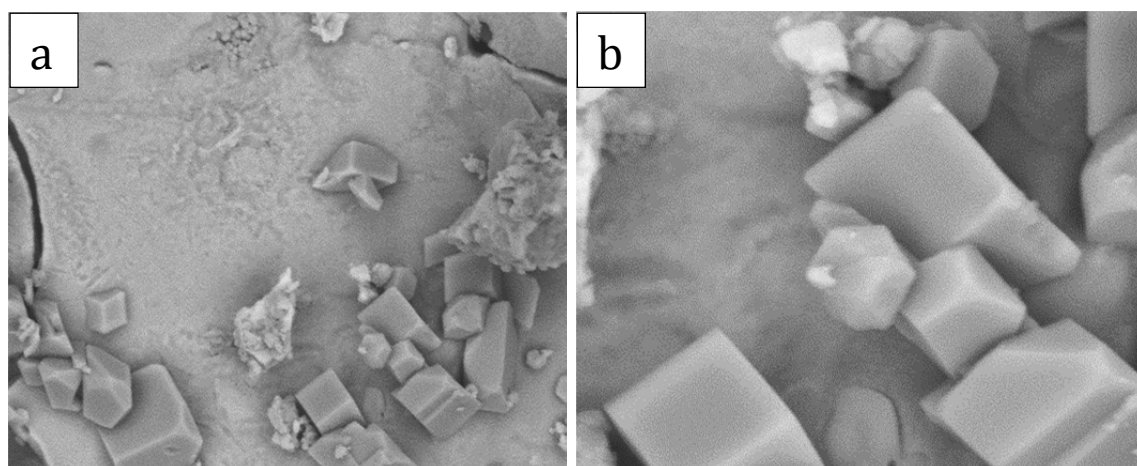


Abbildung 9: ESEM-Aufnahmen von keramischem MTO interkaliert mit 49 % Cobaltocen. Bild a) wurde bei 3500 facher und Bild b) bei 10000 facher Vergrößerung aufgenommen. Die Bilder wurden aus [58] übernommen.

Die Struktur und die Strukturänderungen mit zunehmendem Interkalationsgrad wurden mit Hilfe von Pulver-XRD-Experimenten untersucht. Die Diffraktogramme verschieden stark interkalierter Proben sind in Abbildung 10 gegen reines keramisches MTO aufgetragen.

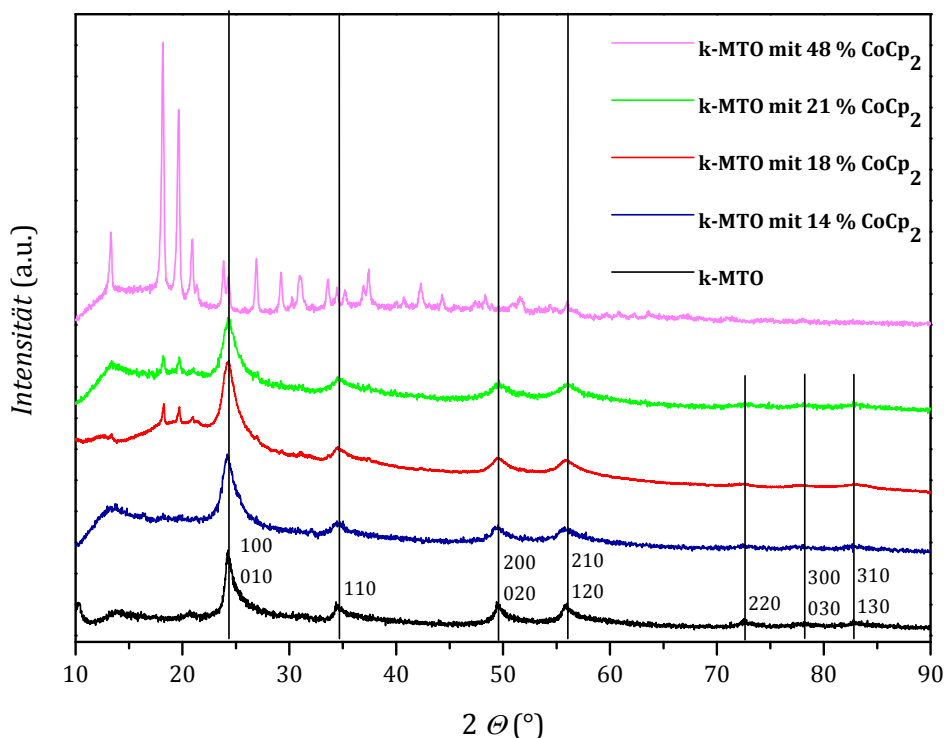


Abbildung 10: Pulver-XRD-Messungen bei Raumtemperatur an keramischem MTO und mit  $\text{CoCp}_2$  interkaliertem keramischem MTO.

Wie bei keramischem MTO erwartet, findet man in der reinen Probe und in den interkalierten Proben bis 14 mol%  $\text{CoCp}_2$  keine Reflexe in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse. Dies zeigt, dass keine dreidimensionale Struktur mit langreichweitiger periodischer Ordnung zwischen den Schichten vorliegt. Zudem ist eine Verbreiterung der Reflexsignale auf Grund der Interkalation erkennbar, was auf eine erhöhte strukturelle Unordnung und zudem auf eine Abnahme der Kristallinität hinweist. Ab einem Interkalationsgrad von 18 mol%  $\text{CoCp}_2$  erkennt man deutlich die Ausbildung dreier Reflexe bei  $18,3^\circ$ ,  $19,8^\circ$  und  $21^\circ$ . Diese lassen sich auf die Bildung einer neuen kristallinen Phase ab einer  $\text{CoCp}_2$ -Sättigungskonzentration zwischen 14 und 18 mol% zurückführen. Diese Phase gewinnt mit zunehmender  $\text{CoCp}_2$ -Konzentration stark an Intensität. Sie ist hochkristallin und weist eine dreidimensionale Struktur auf. Bei 48 mol% Cobaltocen ist das zweidimensionale Strukturmotiv von keramischem MTO im Diffraktogramm nicht mehr zu erkennen.

Zur weiteren Analyse der neuen Phase und zur Verifizierung der Sättigungskonzentration wurden von den Proben KBr-Presslinge hergestellt und an diesen IR-Spektroskopie-Studien im fernen (Abbildung 11) und mittleren infraroten Spektralbereich (Abbildung 12) durchgeführt.

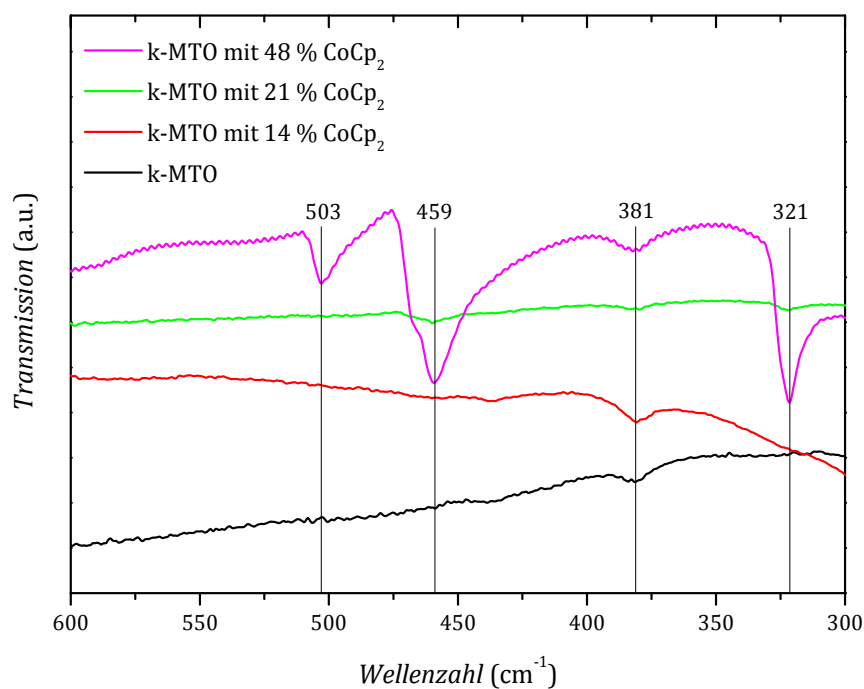


Abbildung 11: IR-Spektren von keramischem MTO und mit Cobaltocen interkaliertem k-MTO im Spektralbereich von 300 bis 600 Wellenzahlen. Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben, weshalb diese einheitlos dargestellt ist.

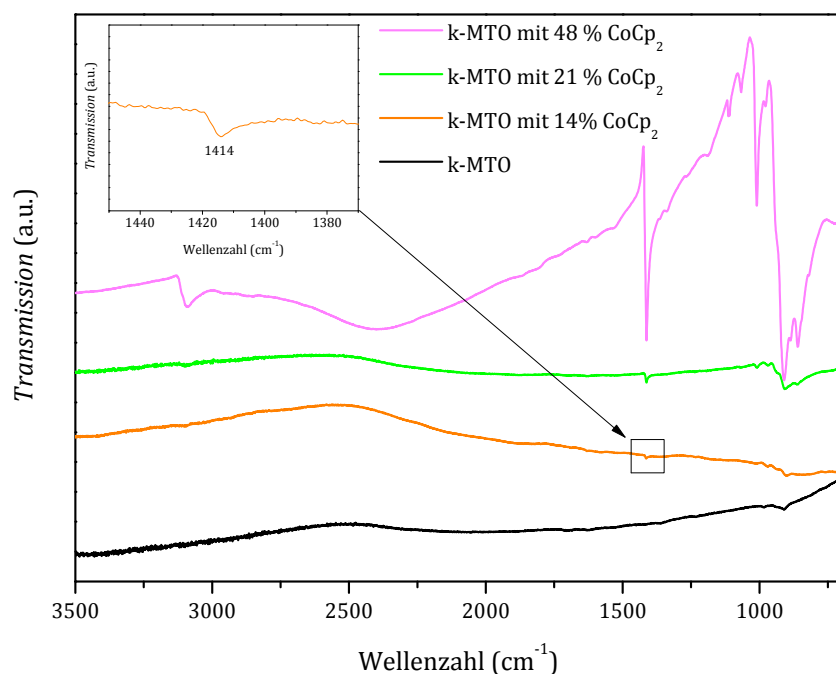


Abbildung 12: IR-Spektren von keramischem MTO und mit Cobaltocen interkaliertem k-MTO im Spektralbereich von 700 bis 3500 Wellenzahlen. Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben, weshalb diese einheitlos dargestellt ist.

Die Auswertung der IR-Spektren zeigt, dass bei einer bestimmten  $\text{CoCp}_2$ -Konzentration die Ausbildung neuer intensitätsstarker Schwingungen beginnt und damit eine Reaktion zwischen MTO und  $\text{CoCp}_2$ , die über eine einfache Interkalation hinausgeht, stattfindet. Während dies im fernen IR-Bereich erst bei 21 mol%  $\text{CoCp}_2$  beobachtet werden kann, erkennt man im mittleren IR-Bereich bereits bei 14 mol%  $\text{CoCp}_2$  schwache Schwingungsbanden bei 1414 Wellenzahlen. Mit zunehmender  $\text{CoCp}_2$ -Konzentration nimmt auch die Intensität der einzelnen Schwingungsbanden stark zu. Bei Konzentrationen von weniger als 14 mol%  $\text{CoCp}_2$  konnte diese Reaktion nicht beobachtet werden. Entweder läuft diese dort auf Grund der zu geringen chemischen Reaktivität noch nicht ab, oder diese kann wegen der zu niedrigen Empfindlichkeit der Geräte nicht aufgelöst werden.

Als erster Schritt zur Identifizierung der unbekannten Verbindung wurde das erhaltene Pulverdiffraktogramm von keramischem MTO interkaliert mit 48 mol%  $\text{CoCp}_2$  indiziert. Die Indizierung und Verfeinerung erfolgte mit der LeBail-Methode mit Hilfe des Programmes JANA2006 [59]. Mit Hilfe der bei der Indizierung bestimmten Auslöschungsbedingungen ließ sich die orthorhombische Raumgruppe  $Amm2$  ermitteln. Folgende Zellkonstanten wurden dabei bei Raumtemperatur erhalten:  $a = 12,39 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,56 \text{ \AA}$  und  $c = 8,97 \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen  $V = 1729 \text{ \AA}^3$ . Eine detaillierte Datenbanksuche in der "Inorganic Crystal Structure Database" (ICSD) nach Verbindungen mit ähnlichen Strukturparametern, welche  $\text{CoCp}_2$  enthalten, führte zur durch Cotton *et al.* [60] synthetisierten und strukturell untersuchten Verbindung  $[\text{CoCp}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ . Diese Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Cccm$  und wird durch die äquimolare Umsetzung von  $\text{CoCp}_2$  mit  $\text{AgBF}_4$  in Methylenchlorid gewonnen. Diese Erkenntnisse legten die Vermutung nahe, dass es sich bei der in dieser Arbeit gewonnenen unbekannten Verbindung um das Salz der Perrheniumsäure nämlich Cobaltocenium-Perrhenat ( $[\text{CoCp}_2]^+[\text{ReO}_4]^-$ ) handeln könnte. Zur Verifizierung dieser These wurde auf Basis der Synthese von Cotton *et al.* [60] eine Synthese für  $[\text{CoCp}_2]^+[\text{ReO}_4]^-$  entwickelt. Bei Raumtemperatur wurden äquimolare Mengen von  $\text{CoCp}_2$  und  $\text{AgReO}_4$  in Methylenchlorid eingebracht und die entstehenden Teillösungen mit Hilfe einer Kanüle unter Schutzgas vereinigt. Nach einer Stunde Verweilzeit unter Rühren wurde die Lösung zur Extraktion von ausgefallenem Silber filtriert. Die orangefarbene Lösung wurde in einer Schutzgasbox vorsichtig mit Hexan überschichtet. Im Laufe einer Woche wuchsen gelbe Kristalle an der Phasengrenze Methylenchlorid/Hexan.

Mit Hilfe einer Einkristalldiffraktionsstudie konnten die entstandenen Einkristalle als Cobaltocenium-Perrhenat identifiziert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in Kapitel 2.3.2 beschrieben und diskutiert. Details der Synthese, chemische Analytik und IR-spektroskopische Studien an der reinen, isolierten Verbindung sind in Kapitel 6.4 zusam-

mengefasst. Diese Untersuchungen bestätigen ebenfalls einwandfrei die Reinheit der Verbindung.

Cobaltocenium-Perrhenat ist ein Salz der Perrheniumsäure. Von dieser Substanzklasse sind bereits einige andere Vertreter bekannt [61]. In  $[\text{CoCp}_2]^+[\text{ReO}_4]^-$  liegt Cobaltocen bereits in seiner oxidierten, kationischen Form vor; deshalb ist die Verbindung stabil an Luft.

Die Identifikation der entstandenen neuen Phase bei der Interkalation von 58 %  $\text{CoCp}_2$  in k-MTO als Cobaltocenium-Perrhenat erfolgt durch die Auftragung des IR-Spektrums vom fernen bis mittleren IR-Spektralbereich. Diesen Vergleich zeigt die Abbildung 13. Die Spektren zeigen hinsichtlich der Bandenlagen und -intensitäten eine gute Übereinstimmung. Eine Zuordnung der Schwingungsbanden für reines  $[\text{CoCp}_2]^+[\text{ReO}_4]^-$  erfolgt in Kapitel 6.4.

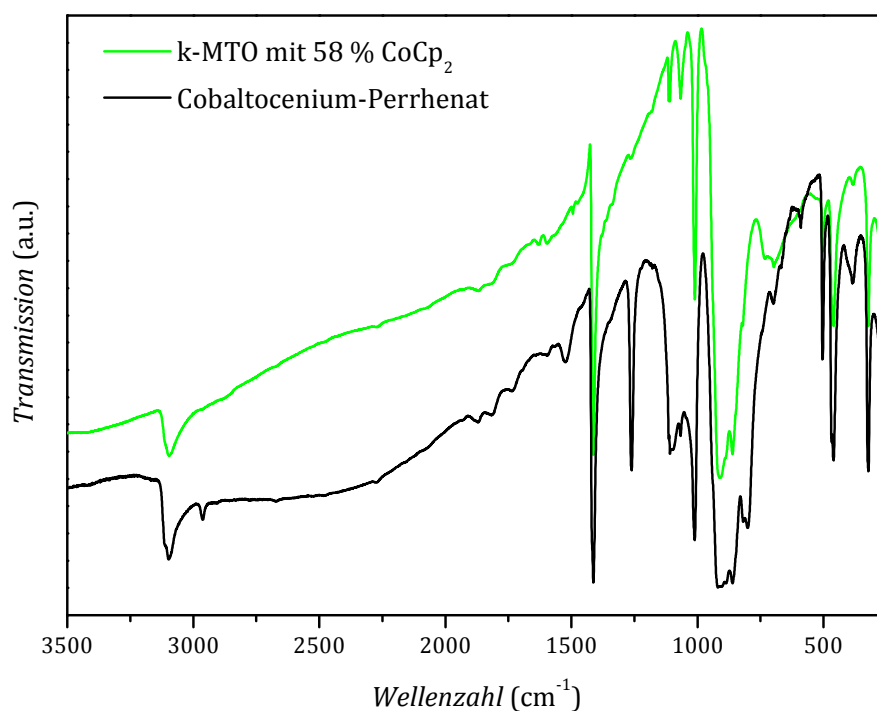


Abbildung 13: IR-Spektren von  $[\text{CoCp}_2]^+[\text{ReO}_4]^-$  und mit 58 mol% Cobaltocen interkaliertem k-MTO im Spektralbereich von 300 bis 3500 Wellenzahlen. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben, weshalb diese einheitlos dargestellt ist.

XRD-Studien an Cobaltocenium-Perrhenat und der neu entstandenen Verbindung liefern dieselben Resultate. Auch hier kann, wie in Abbildung 14 ersichtlich, eine gute Übereinstimmung der Diffraktogramme hinsichtlich Reflexpositionen und relativen Intensitäten der Reflexe zueinander nachgewiesen werden. Die Daten für Cobaltocenium-Perrhenat wurden dabei zum einen aus Pulver-XRD-Messungen gewonnen zum anderen auf Basis von Einkris-

tall-Messungen (siehe Kapitel 2.3.2) simuliert. Es ist klar ersichtlich, dass speziell im Diffraktogramm des interkalierten keramischen MTO keine zusätzlichen Reflexe auftauchen, welche auf eine Verunreinigung durch eine kristalline Verbindung hinweisen würden.

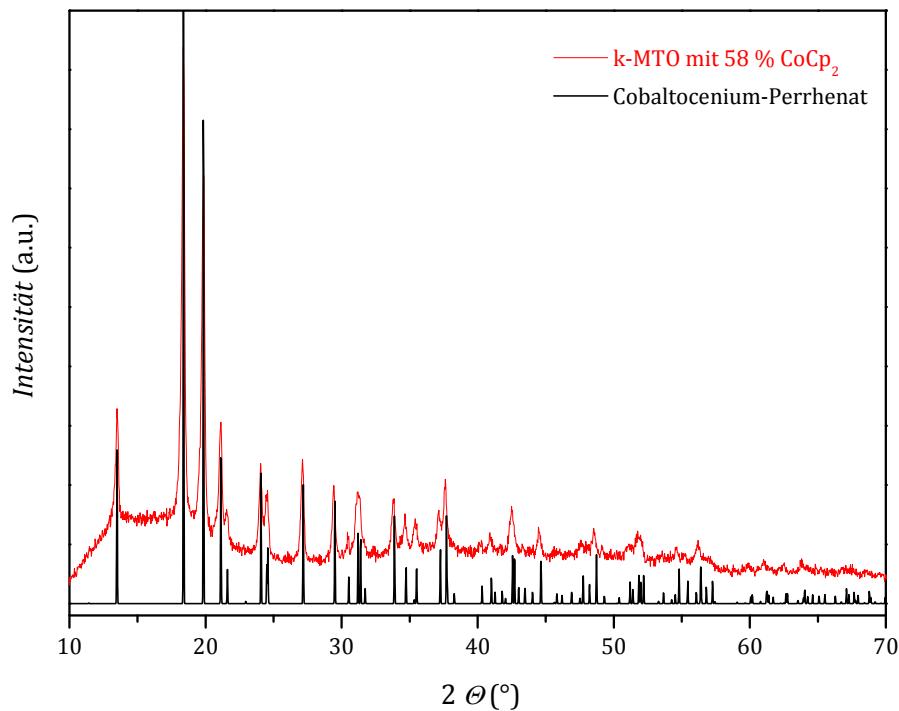


Abbildung 14: Pulverdiffraktogramm von k-MTO mit 58 mol% interkaliertem CoCp<sub>2</sub> und aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von Cobaltocenium-Perrhenat.

### **Magnetisierungsmessungen:**

Zur näheren Untersuchung der Interkalationsprodukte wurden an diesen Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen durchgeführt. In Abbildung 15 ist die inverse Suszeptibilität über der Temperatur für unterschiedliche CoCp<sub>2</sub>-Konzentrationen bei 1 Tesla aufgetragen.

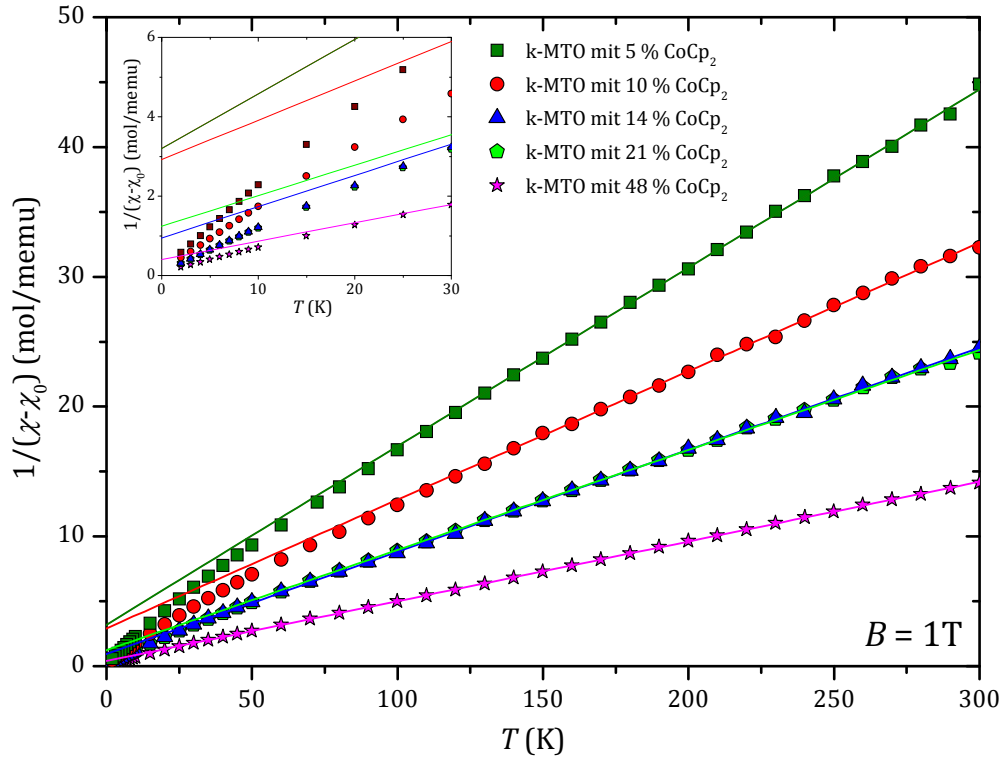


Abbildung 15: Reziproke Suszeptibilität von keramischem MTO mit verschiedenen Interkalationsgraden an  $\text{CoCp}_2$ . Die Linien stellen Curie-Weiss-Fits im Temperaturbereich zwischen 120 K und 300 K dar. Das Insert zeigt einen Aufriss des Tieftemperaturbereichs zwischen 2 K und 30 K.

Für hohe Temperaturen und kleine Magnetfelder folgen die meisten paramagnetischen Substanzen dem Curie-Gesetz, sofern die magnetischen Momente voneinander unabhängig sind. Dabei ist die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  umgekehrt proportional zur Temperatur  $T$ . Als Proportionalitätskonstante tritt die Curie-Konstante  $C$  auf und man erhält den Ausdruck:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{\mu_0 N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} \quad (2.1)$$

Dabei entspricht  $\mu_0$  der magnetischen Feldkonstante,  $N_A$  der Avogadro-Konstante,  $k_B$  der Boltzmann-Konstante und  $\mu_{\text{eff}}$  dem effektiven magnetischen Moment.

Tritt eine Wechselwirkung der Momente auf, so wird innerhalb der Molekularfeld-Näherung nach Weiss das Curie-Gesetz zum Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} + \chi_0 \quad (2.2)$$

modifiziert.

Dabei gibt  $\theta$  die negative paramagnetische Curie-Temperatur an. Sie ist ein Ausdruck für die Stärke des Molekularfeldes, was einen Hinweis auf die Kopplung der magnetischen Momente untereinander angibt.

Für alle Messkurven wurde dabei der korrespondierende Kerndiamagnetismus  $\chi_{\text{dia}}$  berücksichtigt und abgezogen. Für eine einfachere Betrachtung wurde hierfür vom SI zum CGS System gewechselt.  $\chi_{\text{dia}}$  wurde mit Hilfe der Formel [62]

$$\chi_{\text{dia}} = -0,79 \cdot 10^{-6} \cdot Z_i \left\langle \left( \frac{\bar{r}}{a_0} \right)^2 \right\rangle \frac{\text{emu}}{\text{mol}} \quad (2.3)$$

berechnet, wobei  $Z_i$  die Gesamtzahl der Elektronen pro Atomrumpf bezeichnet und  $\langle (\bar{r}/a_0)^2 \rangle$  die Größenordnung 1 hat.  $\chi_{\text{dia}}$  beträgt für reines k-MTO  $\chi_{\text{dia}} = -69 \mu\text{emu/mol}$  und für  $\text{CoCp}_2$   $\chi_{\text{dia}} = -118 \mu\text{emu/mol}$ . Der Beitrag muss dabei jeweils anteilig berücksichtigt werden. Zusätzlich wurde ein variabler Van-Vleck-Beitrag, welcher aus den Anpassungen der Magnetisierungsmessungen gewonnen wurde, berücksichtigt und abgezogen.

Anhand der reziproken Suszeptibilität lässt sich erkennen, dass für alle Proben das Curie-Weiss-Gesetz zu hohen Temperaturen erfüllt ist. Zu tiefen Temperaturen ab ca. 50 K weichen die Messkurven allerdings von diesem ab. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei k-MTO-Proben nachgewiesen werden, welche mit Bis-(ethylendithio)-tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) oder  $\text{SbF}_3$  interkaliert worden waren [49, 63].

Aus der Steigung  $b$  (mit  $b = 1/c$ ) der angepassten Geraden wurde anhand der Formel [64]

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2}} = \sqrt{\frac{1}{b}} \cdot 8 \mu_B \quad (2.4)$$

das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff[exp]}}$  und daraus gemäß [49] der Anteil der magnetischen Momente  $n$  an den Re-Atomen bestimmt.

$$n = \frac{\mu_{\text{eff}}^2[\text{exp}]}{\mu_{\text{eff}}^2[\text{theo}]} \quad (2.5)$$

Der reziproke Wert  $1/n$  gibt dabei an, jedes wievielte Re-Atom ein lokales magnetisches Moment trägt. Die für die einzelnen Messkurven erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 enthalten. Abbildung 16 zeigt die Messkurven der Magnetisierungsmessungen bei 2 K. Die Kurven können dabei nicht mit der Brillouin-Funktion für  $d^1$ -Momente mit  $S = 0,5$  beschrieben werden. Vielmehr ist eine Anpassung nur mit einem Wert von  $S = 2,0$  möglich.



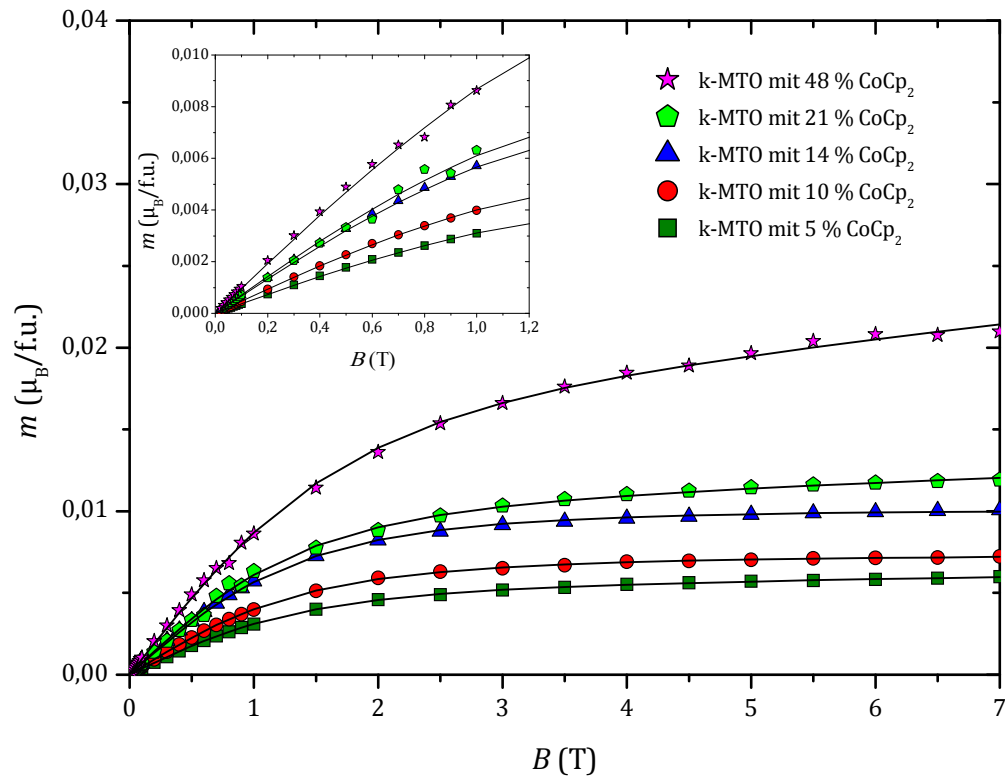


Abbildung 16: Magnetisierungsmessungen der mit  $\text{CoCp}_2$  interkalierten k-MTO-Proben. Die Messungen wurden bei 2 K und bei Feldern zwischen 0 und 7 Tesla durchgeführt.

Die aus den Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen gewonnenen Werte für die lokalen und itineranten magnetischen Momente von interkaliertem keramischem MTO sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

$\text{CoCp}_2$ [%]	$\mu_{\text{eff}}^{\text{[exp]}}$ (Susz.) [ $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ ]	$n$	$1/n$	$n(M_s)$ [ $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ ]	$1/n(M_s)$	$\theta$ [K]
0	0,039	0,0005	2000	0,0004	2300	0
5	0,241	0,019	53	0,0014	714	-23
10	0,284	0,027	37	0,0018	556	-29
14	0,319	0,034	29	0,0025	400	-12
21	0,322	0,035	28	0,0026	384	-15
48	0,416	0,058	17	0,0053	189	-8

Tabelle 1: Aus den Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen erhaltene Werte für die lokalen und itineranten magnetischen Momente von interkaliertem keramischem MTO. Die Werte für reines keramisches MTO stammen aus [63].

Die deutliche Abweichung von  $n$  zwischen den Hochtemperaturdaten aus den Suszeptibilitätsmessungen und den Tieftemperaturdaten der Magnetisierungsmessungen ist bisher noch ungeklärt. Möglicherweise führt die in [65] beobachtete dynamische Jahn-Teller-Verzerrung in Verbindung mit dem in [66] nachgewiesenen strukturellen Phasenübergang im Cobaltocen-Gitter zu tiefen Temperaturen zu einer Spin-Entkopplung. Auf jeden Fall scheint ein Wechselspiel zwischen den magnetischen Momenten am Cobalt und den lokalisierten magnetischen Momenten an den Rhenium-Zentren die entscheidende Rolle für die Diskrepanz zwischen der Suszeptibilitätsmessung  $\chi(T)$  und der Magnetisierungsmessung  $M(B)$  zu spielen.

Bei der Interpretation der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen erkennt man eine zunehmende Lokalisierung der magnetischen Spins mit zunehmendem Interkalationsgrad. Diese Beobachtung deckt sich mit den bereits von Miller *et al.* [49] publizierten Untersuchungen an keramischem MTO interkaliert mit TTF und BEDT-TTF und mit im Vorfeld dieser Arbeit durchgeführten magnetischen Messungen am System  $\text{CoCp}_2/\text{k-MTO}$  [56]. Auch hier übertragen die Interkalate ihre freien Elektronen auf das Wirtsgitter, werden aber mit Zunahme des Interkalationsgrades immer stärker lokalisiert, was sich in einer Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit äußert.

Als Nachweis wurde frequenzabhängig die spezifische Leitfähigkeit einer mit 58 %  $\text{CoCp}_2$  interkalierten Probe in einem kleinen Plattenkondensator gemessen. Dabei ergab sich ein Wert für die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  von unter  $1 \cdot 10^{-14} \text{ S/cm}$ , was auf das Vorliegen eines elektrischen Isolators hinweist. Dies verwundet nicht, da hier bereits große Teile der Probe nicht mehr als keramisches MTO sondern als Cobaltocenium-Perrhenat vorliegen, welches keine elektrische Leitfähigkeit aufweist.

### **Einfluss der Interkalation auf die Polymerisationstemperatur:**

Neben der Ausbildung von Cobaltocenium-Perrhenat wurde der Einfluss des interkalierten  $\text{CoCp}_2$ -Gehaltes auf die Polymerisationstemperatur von MTO untersucht. Dafür wurden Proben mit 0 %, 1 % und 10 %  $\text{CoCp}_2$  synthetisiert. Die Temperatur wurde zunächst über 24 h auf 80 °C und anschließend für je 12 h in Schritten von 5 °C erhöht. Während bei der Probe mit 0 %  $\text{CoCp}_2$  erst ab einer Temperatur von 110 °C eine signifikante Polymerisation beobachtet werden konnte, setzte diese bei 1 %  $\text{CoCp}_2$  schon bei 105 °C bzw. bei 10 %  $\text{CoCp}_2$  bei 95 °C ein. Ein Verweilen für weitere 24 h bei der jeweiligen Temperatur führte zur vollständigen Polymerisation. Die Begründung für die Absenkung der Polymerisationstemperatur liefert das gute Reduktionspotential von  $\text{CoCp}_2$ . Die Reduktion eines Rheniumzentrums dient auf Grund der Schwächung der  $\text{Re=O}$  Bindungen als Startpunkt für die Polymerisation.

### 2.3.2 Röntgenbeugungsstudie an $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{ReO}_4]^-$

Die Synthese der Einkristalle von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{ReO}_4]^-$  für die Röntgenbeugungsstudie ist in Kapitel 6.4 beschrieben. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P3_221$ . Die folgenden strukturellen Parameter konnten bestimmt werden:  $a = b = 8,9393(11) \text{ \AA}$ ;  $c = 12,3296(16) \text{ \AA}$ ;  $V = 853,3(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 3$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 2,5641 \text{ g/cm}^3$ . Die Einheitszelle mit der Raumgruppe  $P3_221$  aus der Einkristallmessung lässt sich durch eine geometrische Transformation in die Einheitszelle mit dem doppelten Volumen und der Raumgruppe  $Amm2$  und umgekehrt überführen, welche ursprünglich, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, aus den Daten der Pulverdiffraktionsexperimente ermittelt wurde. Da jedoch das Pulverdiffraktogramm nach der LeBail-Methode mit der Zelle der Einkristallstudie vollständig beschrieben werden kann, wird im Folgenden die konventionelle und höher-symmetrische Zelle aus der Einkristallstudie verwendet.

Das aus der Röntgenbeugungsstudie erhaltene Strukturmodell zeigt Abbildung 17.

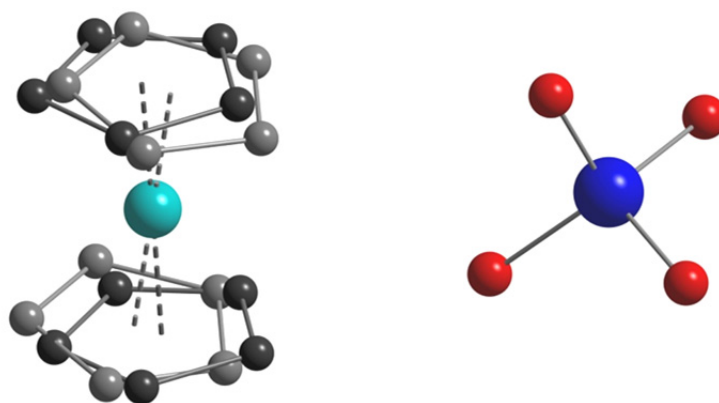


Abbildung 17: Strukturmodell von  $[\text{CoCp}_2]^+[\text{ReO}_4]^-$ .

Die Struktur von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{ReO}_4]^-$  weist eine starke Fehlordnung auf, so dass die Angabe von Bindungslängen und -winkeln nicht sinnvoll ist. Die starke Fehlordnung wurde auch in anderen Cobaltocenium-Salzen schon beobachtet [60]. Die Röntgenbeugungsstudie wurde zur Identifizierung der in Kapitel 2.3.1 entstandenen Substanz herangezogen.

### 2.3.3 Keramisches MTO interkaliert mit $\text{FeCp}_2$

Im Gegensatz zu den eingesetzten Metallocenverbindungen  $\text{CoCp}_2$  und  $\text{NiCp}_2$  erfüllt  $\text{FeCp}_2$  die 18-Valenzelektronen-Regel. Es besitzt auf Grund dessen nicht den reduzierenden Cha-

rakter von Cobaltocen (19 Elektronen) oder Nickelocen (20 Elektronen), obwohl es auch durch milde Oxidationsmittel wie  $I_2$  oder  $Fe^{3+}$  zu  $[FeCp_2]^+$  oxidiert oder durch starke Reduktionsmittel zu  $[FeCp_2]^-$  reduziert werden kann [67]. Gegenüber Sauerstoff oder  $H_2O$  ist Ferrocen stabil.

Eine Auswirkung auf die Polymerisationstemperatur von MTO würde darauf schließen lassen, dass nicht der Elektronentransfer die entscheidende Rolle für die katalytische Wirkung der Metallocene auf die Polymerisation spielt, sondern dass das Vorliegen von chemischen Verunreinigungen die Polymerisationstemperatur beeinflusst.

Untersuchungen an k-MTO Proben, welche in Gegenwart von 1 % und 10 %  $FeCp_2$  polymerisiert wurden, führen zu dem Ergebnis, dass hier keine chemisch induzierte Absenkung oder Erhöhung der Polymerisationstemperatur stattfindet. Vielmehr bleibt  $FeCp_2$  chemisch inert und liegt auch nach Beendigung der Polymerisation oberhalb des Schmelzpunktes von MTO unverändert in den Proben vor. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die Absenkung der Polymerisationstemperatur auf eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von MTO auf Grund von chemischen Verunreinigungen zurückgeführt werden kann.

Analytische Studien durch ICP-OES und EA zeigen, dass die resultierenden Produkte eine hohe Inhomogenität aufweisen. So wurden bei jeder Messung deutlich unterschiedliche Werte für Rhenium und Eisen gefunden. Ferrocen wird auf Grund der fehlenden chemischen Reaktivität mit MTO beim Aufschmelzen von MTO nicht homogen über die Probe verteilt, sondern verbleibt unreaktiert im Produkt in Form von größeren Konglomeraten.

#### 2.3.4 *Keramisches MTO interkaliert mit $NiCp_2$*

Nickelocen verletzt wie Cobaltocen die 18-Valenzelektronen-Regel und besitzt 2 Elektronen, welche das antibindende  $e_{1g}^*$ -Molekülorbital besetzen. Nickelocen wird dabei leicht zu den Kationen  $[NiCp_2]^+$  und  $[NiCp_2]^{2+}$ , Cobaltocen zum  $[CoCp_2]^+$ -Kation [68] oxidiert. Dabei beträgt das Redoxpotential für die Oxidation von  $CoCp_2$  -0,9 V, die Potentiale für die Bildung des Mono- und Di-Kations von  $NiCp_2$  betragen +0,1 V/+0,74 V [69]. Folglich besitzt Nickelocen schwächer ausgeprägte Reduktionseigenschaften.

Zur Untersuchung des Einflusses von  $NiCp_2$  auf den Polymerisationsmechanismus von MTO wurden Proben mit den Interkalationsgraden 1 %, 10 %, 30 % und 50 % synthetisiert. Analog zu den Untersuchungen mit Ferrocen konnte bei allen Interkalationsgraden kein Einfluss von Nickelocen auf die Polymerisationstemperatur von MTO festgestellt werden. Es lagen zum Ende der Reaktion sowohl grüne als auch gold-bronzene Bereiche in der Bulksubstanz

vor. Einen weiteren Nachweis für die Inhomogenität der Proben liefern ICP-OES-Messungen. Bei diesen wurden bei jeder Messung völlig unterschiedliche Werte für die Ni- und Re-Konzentration erhalten.

Die Reaktionen wurden in 15 cm langen Quarzröhren mit einem Durchmesser von ca. 0,5 cm durchgeführt. Diese wurden in einem Ofen auf 120 °C geheizt. Dabei ergab sich zwischen den Enden der Röhren (120 °C) und dem mittleren Teil (115 °C) ein Temperaturgradient von ca. 5 °C. Ein Teil des eingesetzten Nickelocen war in Form von dünnen, grünen Schichten an die Innenseite der Quarzampullen sublimiert. Besonders der etwas kältere Mittelteil der Ampullen wurde dabei stark beschichtet. Mit Hilfe von Pulver-XRD-Studien konnte das Vorliegen von  $\text{NiCp}_2$  in den Proben nachgewiesen werden. Es gab darüber hinaus keine Hinweise auf die Ausbildung von neuen Phasen oder Verbindungen.

Der im Vergleich zu  $\text{CoCp}_2$  geringer ausgeprägte reduzierende Charakter von  $\text{NiCp}_2$  reicht hier offensichtlich nicht aus, um über einen Elektronentransferprozess die Polymerisation von MTO zu katalysieren.

### 2.3.5 *Dünne Schichten von keramischem MTO*

Erste Vorversuche zur Abscheidung von *poly*-MTO in Form von dünnen Schichten fanden 2007 am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften an der Universität Augsburg statt [15]. Dafür wurden zwei unterschiedliche Verfahren herangezogen. Als erstes wurde die Beschichtung von diversen Substraten durch Solvo-Thermal-Synthese aus MTO und Iod in Chloroform untersucht. Dieser Prozess erwies sich hinsichtlich der Homogenität der Schichten als schwer steuerbar und schlecht reproduzierbar. Der zweite Ansatz beinhaltete Aufdampfprozesse unter Verwendung von MTO-Basen-Addukten oder gasförmigem  $\text{NH}_3$  und MTO. Hier konnte eine Polymerisation und die Abscheidung von dünnen *poly*-MTO Schichten reproduzierbar nachgewiesen werden. Allerdings zeigten die erhaltenen Schichten auf Grund hoher Inhomogenität keine messbare elektrische Leitfähigkeit.

Erst in dieser Arbeit gelangen die reproduzierbare Abscheidung von polymerisiertem MTO in Form dünner Schichten (Schichtdicken ab 10  $\mu\text{m}$ ) unter Verwendung von  $\text{CoCp}_2$  als Reaktant und die Messung des spezifischen Widerstandes an mit  $\text{CoCp}_2$  interkaliertem k-MTO.

Als entscheidender Parameter für die Abscheidung konnte ein Temperaturgradient von  $5 \pm 1$  °C zwischen Eduktseite und Target-Bereich identifiziert werden. Hierfür kam der in Kapitel 6.3.3 gezeigte Ofen zum Einsatz. Abscheidungsversuche bei anderen Ofengeometrien waren nicht erfolgreich. Dies lag jedoch nicht an der unterschiedlichen Geometrie sondern

an der fehlenden Möglichkeit, den erforderlichen Temperaturgradienten steuern zu können. Das Fehlen eines Gradienten führt zur direkten Polymerisation in der Schmelze, ein zu hoher Gradient verhindert die Abscheidung, da die Temperatur des Substrates in diesem Fall nicht für die thermische Induktion der Polymerisation ausreicht.

Ab einem Zusatz von 1 Mol%  $\text{CoCp}_2$  begann das Wachstum von dünnen, bläulich-bronze-farbenen Beschichtungen bereits bei einer Temperatur von 90 °C. Bei reinem MTO oder den Additiven  $\text{NiCp}_2$  oder  $\text{FeCp}_2$  wurden wie bei der Bulk-Umsetzung mind. 110 °C benötigt. Dabei müssen das gleichzeitige Verdampfen von MTO und  $\text{CoCp}_2$  und eine direkte Reaktion der gasförmigen Spezies auf der warmen Glasoberfläche zu Grunde gelegt werden. Die Beschichtung der Oberfläche bildet sich dabei homogen über die gesamte Länge der Ampulle aus. Das abgeschiedene Material weist eine ähnliche Sprödigkeit wie das Bulkmaterial auf, besitzt jedoch nicht dessen makroskopisch sichtbare Porosität. Die Schichten besitzen bis zu einer Dicke von wenigen hundert Nanometern eine relativ hohe optische Transparenz, verlieren diese aber beim Überschreiten von wenigen  $\mu\text{m}$  schnell. Die mechanische Haftung der Schichten auf den Quarzglas-Substraten war relativ gut. So wurde zur Entfernung ein Metallspatel mit mäßigem Druck benötigt. Anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 18 lassen sich Aussagen über den Wachstumsmechanismus der Beschichtungen treffen.

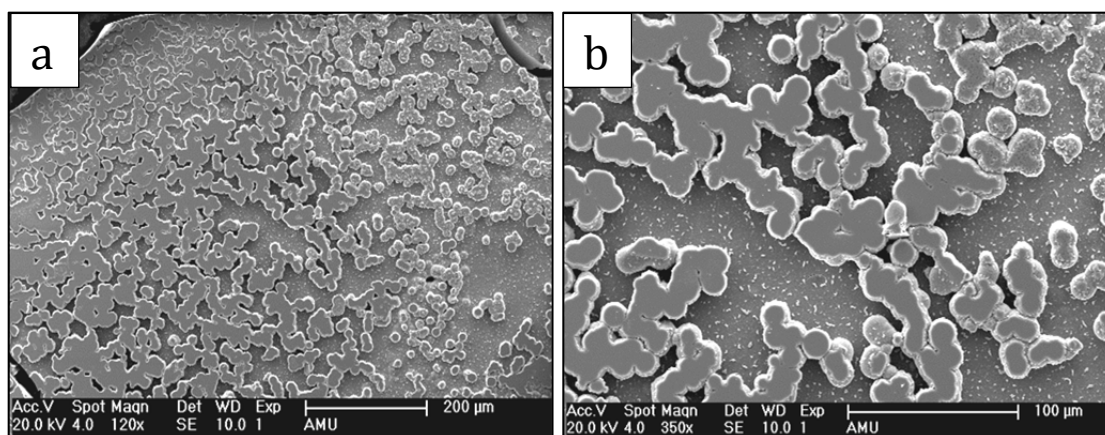


Abbildung 18: REM-Aufnahmen einer dünnen Schicht von keramischem MTO auf Glas. Die untersuchte Seite ist die dem Glas abgewandte Wachstumsseite. Bild a) wurde bei 120 facher und Bild b) bei 350 facher Vergrößerung aufgenommen.

Nach der Nukleation der schichtbildenden Spezies wandern diese kleinen Keime durch Diffusion auf der warmen Oberfläche zueinander und bilden größere Konglomerate, welche anschließend zu einer durchgehenden Schicht zusammen wachsen. Nach vollständiger Besetzung der Schicht, beginnt die Ausbildung der nächsten Schicht. Als Wachstumsmecha-

nismus kommt somit das sogenannte *Volmer-Weber*-Wachstum [70] oder auch Inselwachstum zum Tragen.

Da mit Hilfe der ICP-OES-Analysen zwar die Gesamtstöchiometrie der Produkte bestimmt werden konnte, aber auf Grund der sehr geringen Probenmengen der interkalierten Schichten mit Hilfe von ICP-OES-Analysen keine Aussage hinsichtlich der Stöchiometrie oder Verteilung der Elemente innerhalb der Schichten möglich war, wurden die Existenz und Verteilung der mit REM-EDX-Methoden detektierbaren Elemente durch Mapping-Experimente bestimmt (siehe Abbildung 19). Die untersuchte Schicht bestand aus keramischem MTO und war mit  $\text{CoCp}_2$  interkaliert. Die Einwaage im Edukt betrug 10 %  $\text{CoCp}_2$ . Dieser Wert konnte im resultierenden Bulk-Produkt bestätigt werden. Es ist klar ersichtlich, dass die Elemente Sauerstoff, Rhenium und Cobalt homogen auf der Probenoberfläche der interkalierten Schichten verteilt sind. Wegen des zu Grunde liegenden Wachstumsmechanismus der Schichten und der geringen Schichtdicke von ca. 10  $\mu\text{m}$  kann damit eine durchgehend hohe Homogenität der Elementverteilung auch innerhalb der Schichten vermutet werden.

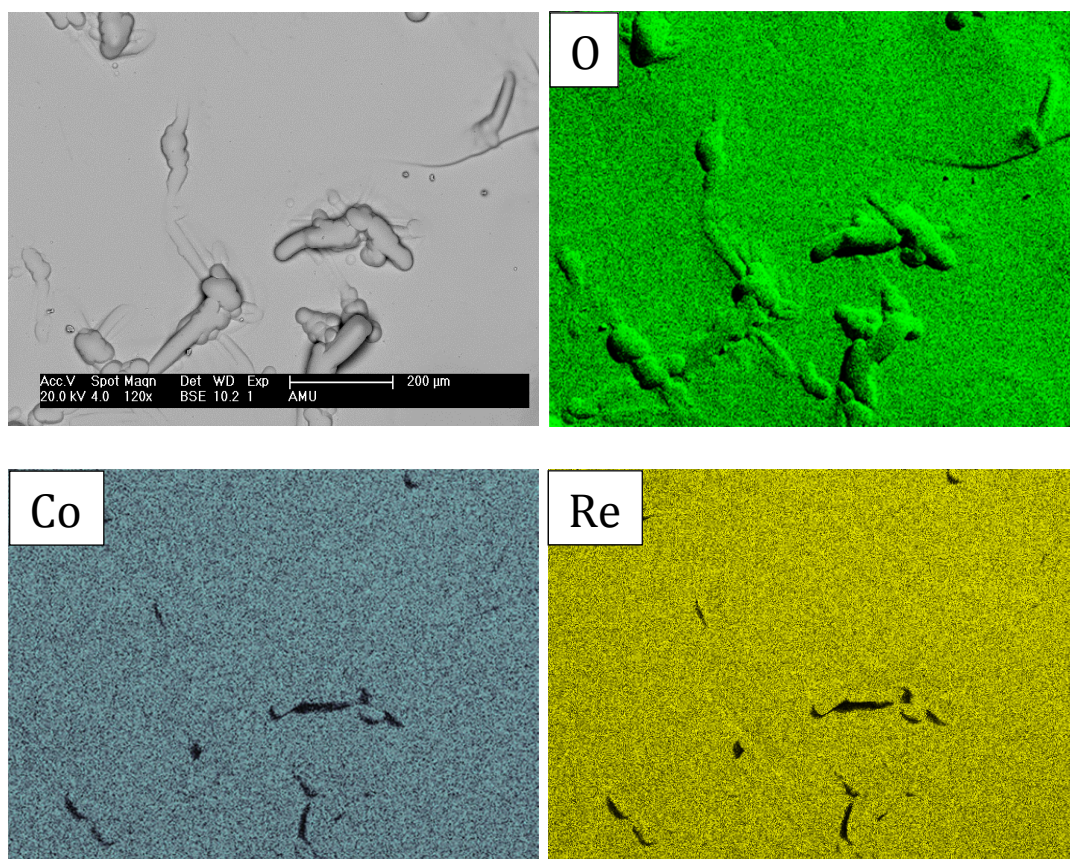


Abbildung 19: REM-EDX Mapping-Experimente an einer dünnen Schicht von keramischem MTO interkaliert mit 10 %  $\text{CoCp}_2$ . Detektiert wurden die Elemente C, O, Re und Co. Die farbigen Bereiche zeigen das Vorliegen des jeweiligen Elementes, schwarze dessen Abwesenheit. Die dunklen Bereiche unterhalb der 3D-Strukturen zeigen lediglich Abschattungen des Elektronenstrahles in diesen Bereichen.

Der Verlauf des elektrischen Widerstandes von keramischem MTO wurde in [63] detailliert untersucht. Man erkennt einen metallischen Abfall im Widerstandsverhalten bei hohen Temperaturen bis zu einem Minimum bei  $T_{\min} = 38$  K und anschließend einen Wiederanstieg. Im Bereich zwischen 50 K und 300 K wurde mit Hilfe von [71]

$$\rho_{ee}(T) = \rho_0 + A_{ee} \cdot T^2 \quad (2.6)$$

eine Anpassung des Kurvenverlaufs durchgeführt. Gleichung (2.6) enthält die Elektron-Elektron-Streuamplitude  $A_{ee}$  und beschreibt dabei den Ladungstransport in dreidimensionalen Materialien bei dominanter Elektron-Elektron-Streuung. Dabei ist neben einem deutlichen Abweichen des Fits oberhalb von 200 K eine starke Erhöhung von  $A_{ee}$  um den Faktor  $10^6$  im Vergleich zu normalen Metallen ersichtlich. Beide Anomalien wurden auf die hohe Anisotropie von zweidimensionalem keramischem MTO zurückgeführt [63].

In Folge dessen kann der temperaturabhängige Widerstandsverlauf von keramischem MTO zu hohen Temperaturen mit Hilfe der von Chaplik [72] aufgestellten Gleichung

$$\rho_{ee}(T) = \rho_0 + K \cdot \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T}\right) \quad (2.7)$$

für zweidimensionale elektronische Systeme beschrieben werden.  $K$  ist dabei eine Konstante und beinhaltet  $A_{ee}$ . Der Widerstandsverlauf von keramischem MTO zu hohen Temperaturen kann also durch ein Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit Elektron-Elektron-Streuung charakterisiert werden [63]. Ein dominanter Anteil der Elektron-Phonon-Wechselwirkungen kann auf Grund des fehlenden linearen Verhaltens zu hohen Temperaturen als Streumechanismus ausgeschlossen werden.

Analog zu den in [63] durchgeführten Untersuchungen des Transportmechanismus in den Bulkproben von keramischem MTO wurde der spezifische Widerstand einer aus der Gasphase abgeschiedenen 40  $\mu\text{m}$  dicken Schicht von keramischem MTO untersucht. Hierfür wurden, wie in Abbildung 20 erkennbar, vorsichtig ca. 4x4 mm große Stücke der Schicht von den Quarz-Substraten entfernt und mit Hilfe von Silberdrähten und Silberleitlack mit der 4-Punkt-Methode auf einer Messplattform für elektrische Leitfähigkeitsmessungen aufgelegt. Die Schichten blieben dabei über mehrere Temperaturzyklen zwischen 2 K und 300 K stabil.



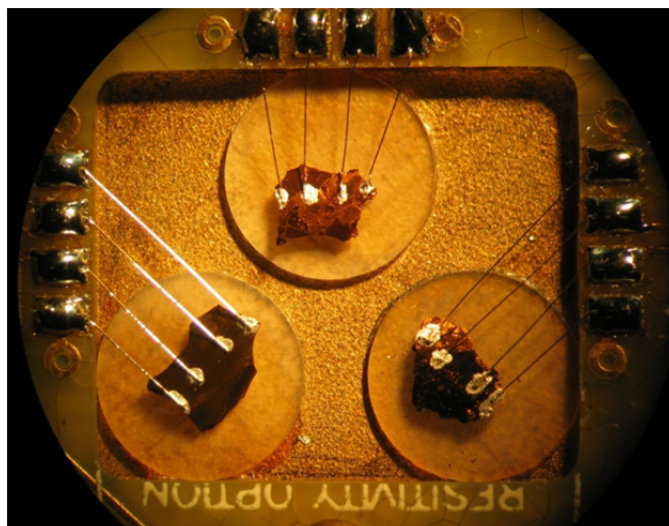


Abbildung 20: Dünne Schichten von keramischen MTO. Diese wurden in 4-Punkt-Methode mit Hilfe von Silber-Drähten und Silberleitlack auf einer Messplattform für elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen montiert.

Den temperaturabhängigen Verlauf des spezifischen Widerstandes zeigt Abbildung 21.

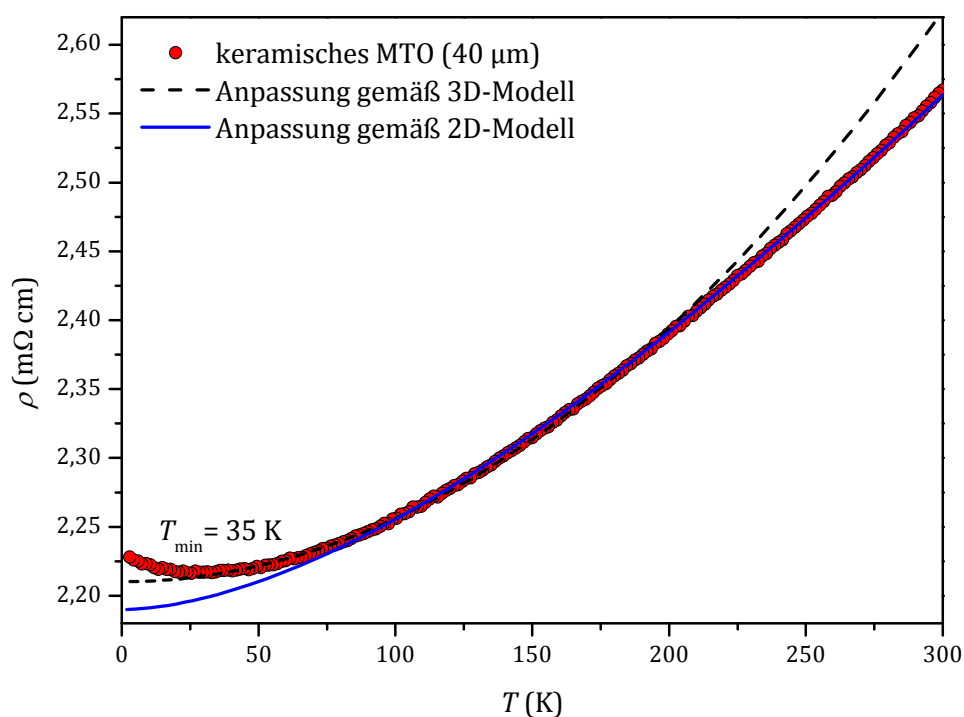


Abbildung 21: Temperaturabhängiger Widerstandsverlauf einer 40 µm dicken k-MTO Schicht. Der metallische Verlauf des Widerstandes wurde analog zu [63] im Bereich von 50 K bis 200 K mit einem 3D-Modell gemäß Formel (2.6) und im Bereich von 15 K bis 300 K mit einem 2D-Modell gemäß Formel (2.7) angepasst.

Es ist zu erkennen, dass der Verlauf des spezifischen Widerstandes qualitativ und quantitativ gut mit dem Verhalten von keramischem MTO in Volumenform übereinstimmt. Aus den Anpassungskurven konnten  $T_{\min}$ ,  $\rho_0$ ,  $A_{ee}$  und  $T_F$  gewonnen werden. Diese Werte werden in Tabelle 2 mit den Werten aus [63] verglichen.

	Keramisches MTO; Werte aus [63]	40 $\mu\text{m}$ dicke Schicht von keramischem MTO
$T_{\min}$	38 K	35 K
$\rho_0$ (3D)	3,76 m $\Omega$ cm	2,21 m $\Omega$ cm
$A_{ee}$	$7,9 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$
$\rho_0$ (2D)	3,75 m $\Omega$ cm	2,19 m $\Omega$ cm
$T_F$	2300 K	1976 K

Tabelle 2: Vergleich der Werte für  $T_{\min}$ ,  $\rho_0$ ,  $A_{ee}$  und  $T_F$  aus [63] mit den Werten aus den Anpassungen an die Messkurven des spezifischen Widerstandes an einer 40  $\mu\text{m}$  dünnen k-MTO Schicht.

Die Werte für  $T_F$  sind dabei deutlich niedriger als in gewöhnlichen Metallen wie Silber ( $T_F = 63700$  K) oder Kupfer ( $T_F = 81700$  K) [73]. Sie liegen aber größenordnungsmäßig im Bereich von Hochtemperatur Oxidsupraleitern wie LaSrCuO [74] oder leitfähigen Keramiken wie LaNiO<sub>3</sub> [75]. Als Grund für die geringen Werte von  $T_F$  wird die niedrige Konzentration von Ladungsträgern in den genannten Materialklassen angeführt [74]. Diese Begründung ist auch im Fall von keramischem MTO schlüssig, da nur eine begrenzte Anzahl von freien Ladungsträgern auf Grund der Abspaltung von Methylgruppen erzeugt wird.

Die mechanischen und elektronischen Eigenschaften der aus der Gasphase abgeschiedenen dünnen Schichten ähneln offensichtlich stark denen des Volumenmaterials, das durch die Polymerisation in der Schmelze gewonnen wurde. Der elektrische spezifische Widerstand und der Restwiderstand scheinen sogar etwas geringer auszufallen. Dies kann jedoch eventuell auf den relativ hohen Messfehler bei der exakten Schichtdickenmessung zurückgeführt werden.

Zusätzlich zu dünnen Schichten von keramischem MTO wurde auch der Verlauf des spezifischen temperaturabhängigen Widerstandes von interkalierten Schichten untersucht. Die grünen Schichten, welche bei der Umsetzung mit NiCp<sub>2</sub> erhalten werden, zeigen dabei einen sehr viel höheren spezifischen Widerstand (500 m $\Omega$  cm bei RT) und halbleitendes Widerstandsverhalten. In Anbetracht des stark erhöhten Ni-Gehaltes innerhalb der Schichten lässt

sich vermuten, dass hier hauptsächlich Schichten von  $\text{NiCp}_2$  abgeschieden wurden, welche nur sporadisch Bereiche von k-MTO enthalten.

Der Verlauf des spezifischen Widerstandes für ausgewählte mit  $\text{FeCp}_2$  und  $\text{CoCp}_2$  interkalierte dünne Schichten ist in Abbildung 22 dargestellt.

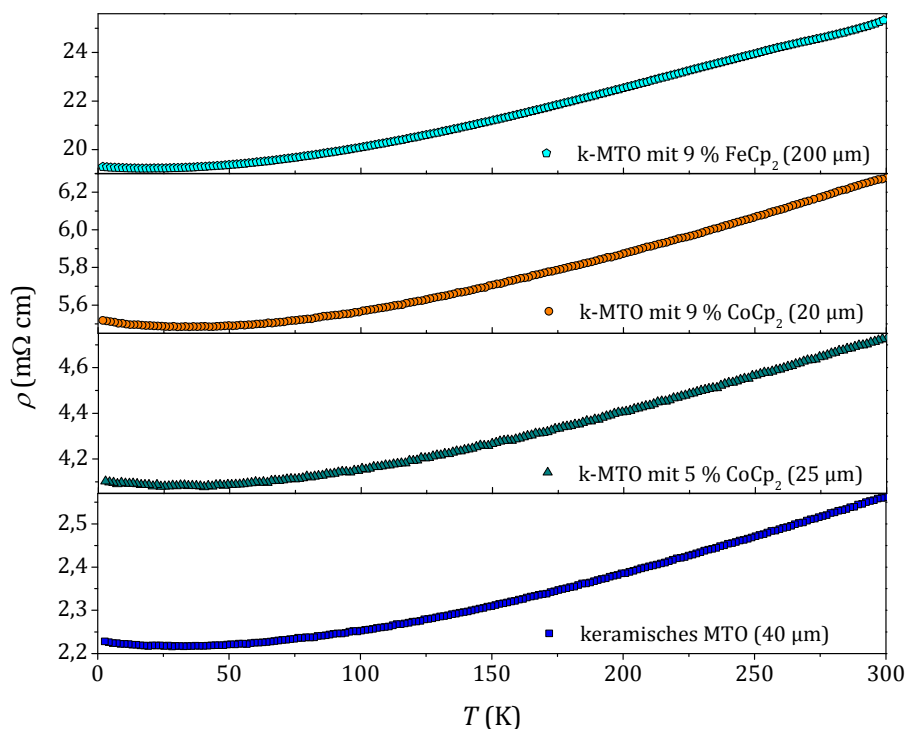


Abbildung 22: Temperaturabhängiger Widerstandsverlauf verschiedener interkalierter dünner Schichten von keramischem MTO.

Abbildung 22 unterstützt den in Kapitel 2.3.1 diskutierten Fall der zunehmenden Elektronenlokalisierung mit steigendem  $\text{CoCp}_2$  Gehalt. So steigt der spezifische Widerstand zusammen mit dem Interkalationsgrad an, da zunehmend weniger freie Elektronen im Leitungsband zur Verfügung stehen. Dieser Mechanismus wird analog in den Interkalationssystemen k-MTO/TTF [48] und k-MTO/ $\text{SbF}_3$  [49] gefunden.

### Fazit:

Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Abscheidung von dünnen, leitfähigen Schichten von k-MTO reproduzierbar möglich ist. Die Interkalation mit metallorganischen Gastmolekülen trägt dabei nicht zu einer Steigerung der Leitfähigkeit bei. Der Widerstand ist bei RT im Vergleich zu ITO um den Faktor 10 höher. Bei einer genügend geringen Schichtdicke weisen diese Schichten eine gute optische Transparenz im sichtbaren Bereich auf, auch wenn diese nicht an die Transparenz von ITO heranreicht. Gerade für Anwendungen, bei denen

eine hohe optische Transparenz nicht den limitierenden Faktor darstellt, könnten dünne Schichten aus keramischem MTO als leitfähiges Elektrodenmaterial ihren Einsatz finden.

## 2.4 Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium

Zur weiteren Untersuchung der Basen-assistierten Polymerisation von MTO wurde das Lewis-Basen Addukt Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium synthetisiert und daran eine Einkristall-Röntgenbeugungsstudie durchgeführt.

### 2.4.1 *Eigenschaften der Lewis-Basen Addukte von MTO*

Die herausragenden katalytischen Eigenschaften von MTO wurden bereits in Kapitel 2.1 aufgelistet. Das wichtigste System bei der Epoxidierung von Olefinen ist MTO mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel [76]. Dabei bildet MTO mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentration mono- und bisperoxo Komplexe [77]. Einen gravierenden Nachteil dieses Systems stellt die Bildung von Diolen in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Grund der Lewis-Azidität des Rheniumzentrums dar [78]. Als interessante Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, erwies sich die Verwendung von Lewis-Basen Addukten von MTO [79]. Diese koordinieren an das Rheniumzentrum und reduzieren dessen Lewis-sauren Charakter. Dadurch kann die Stärke und Selektivität für die Epoxidierung von Olefinen gezielt gesteuert werden [80]. Seit der ersten Entdeckung der Lewis-Basen Addukte durch Herrmann *et al.* [81], wurden zahlreiche einfach- und zweifach-koordinierte Lewis-Basen Addukte synthetisiert und charakterisiert [80, 82]. Mit einfach koordinierenden Stickstoff-Basen bilden sich trigonal, bipyramidale Produkte, eine zweifache Koordination führt zu häufig fehlgeordneten oktaedrischen Komplexen [83].

Die Schwächung der Lewis-Azidität ist auch im Hinblick auf die Polymerisation von MTO ein wichtiger Effekt. So konnte durch Scherer *et al.* [27] gezeigt werden, dass eine unterstöchiometrische Zugabe von 2,2'-Bipyridine oder des korrespondierenden MTO-Adduktes eine Polymerisation von MTO bereits bei 55 °C ermöglicht. Der genaue Mechanismus hinter dieser katalytischen Reaktion ist noch nicht abschließend geklärt, jedoch kann ein ähnlicher Mechanismus wie bei anderen organischen Polymeren vermutet werden. Einen wichtigen Hinweis über den Reaktionsablauf der Basenkatalyse können Röntgenbeugungsstudien an Einkristallen der MTO-Addukte liefern. Eine Aktivierung der  $\text{Re}=\text{O}$ - oder  $\text{Re}-\text{C}$ -Bindungen würde eine Analogie zum in Kapitel 2.2 beschriebenen Mechanismus mit  $\text{NH}_3$  aufzeigen.

### 2.4.2 Röntgenbeugungsstudie an MTO-Bphen

An dem Basenaddukt Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium wurde eine Röntgenbeugungsstudie durchgeführt. Die Synthese und Analytik sind in Kapitel 6.5 beschrieben. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_12_12$ . Die folgenden strukturellen Parameter konnten bei 200 K bestimmt werden:  $a = 12,0488(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 12,0488(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 32,9859(9) \text{ \AA}$ ;  $V = 4788,7(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1,849 \text{ g/cm}^3$ . Das aus der Röntgenbeugungsstudie erhaltene Strukturmodell zeigt Abbildung 23. Dabei weist der Komplex eine verzerrte Oktaedergeometrie mit den Atomen O1, O2, N1 und N2 in äquatorialer Position und O3 und C1 als Spitzen auf. Dies deckt sich mit den bereits publizierten Strukturmodellen vergleichbarer MTO-Basen Addukte [27, 80, 82, 84].

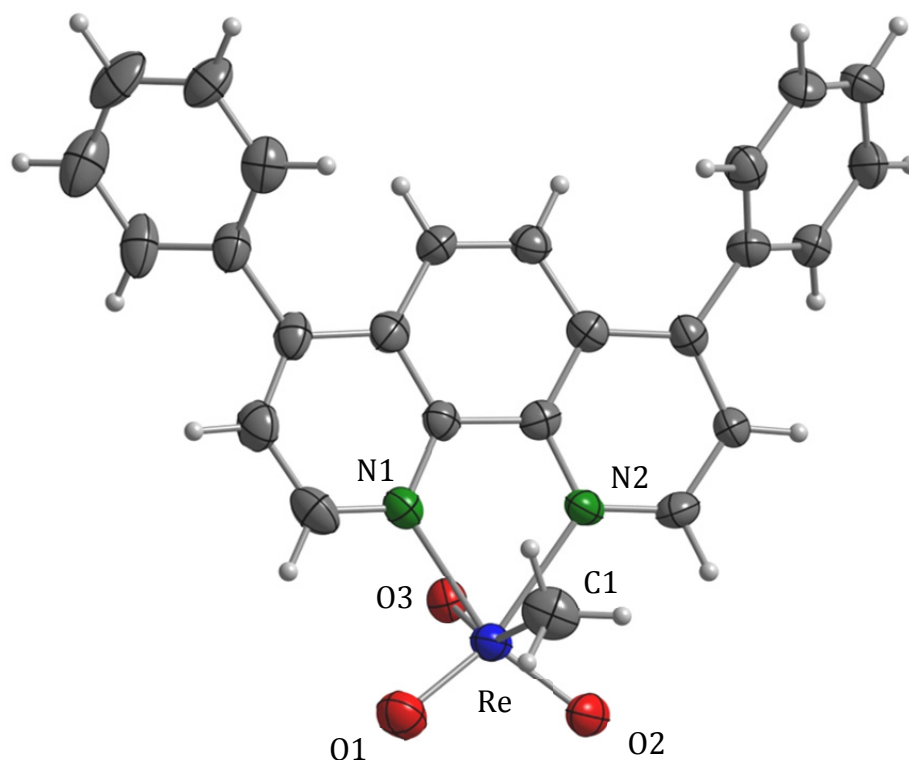


Abbildung 23: Strukturmodell von Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium bei 200 K (Schwingungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur besseren Übersicht wurde das im Kristallgitter vorhandene  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in diesem Strukturmodell nicht berücksichtigt.

Die aus dem Strukturmodell abgeleiteten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Diese zeigen dabei eine gute Übereinstimmung zu den Bindungsabständen des Komplexes Methyl(1,10-phenantrolin)trioxorhenium [80]. Diese Parallelität wird durch die ähnliche chemische Verschiebung der Methylgruppe am Rheniumzentrum

( $^1\text{H-NMR}$ (400,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 1,08$  ppm zu  $\delta = 1,07$  ppm [80]) und der nur leicht unterschiedlichen Basizität der Liganden ( $\text{p}K_{\alpha} = 4,30$  zu  $\text{p}K_{\alpha} = 4,53$  [85]) unterstützt.

Bindung	Bindungsabstand [ $\text{\AA}$ ]	Bindung	Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ]
Re-O1	1,714(6)	O1-Re-O2	107,6(2)
Re-O2	1,701(6)	O1-Re-O3	105,2(3)
Re-O3	1,749(6)	O1-Re-N1	89,4(3)
Re-C1	2,196(9)	O1-Re-N2	158,2(3)
Re-N1	2,300(7)	O1-Re-C1	92,3(3)
Re-N2	2,270(6)	O2-Re-C1	91,1(3)
		O2-Re-O3	105,3(3)
		O2-Re-N1	160,3(3)
		O2-Re-N2	90,6(3)
		O3-Re-N1	78,8(3)
		O3-Re-N2	80,5(2)
		O3-Re-C1	150,7(3)
		N1-Re-N2	70,9(2)
		N1-Re-C1	78,1(3)
		N2-Re-C2	75,1(3)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Verbindung Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium.

Die Absenkung der Lewis-Azidität des Rheniumzentrums durch die Elektronendonation des Liganden wird dabei durch die Aufweitung der Re=O- und Re-C-Bindungen deutlich. Während der Re=O-Abstand in reinem MTO durchschnittlich 1,702  $\text{\AA}$  und der Re-C-Abstand 2,063  $\text{\AA}$  beträgt, sind diese im vorliegenden Komplex signifikant aktiviert. Die Aktivierung der Bindungen liegt dabei in derselben Größenordnung wie die in [27] nachgewiesene Aufweitung bei der Basen-assistierten Polymerisation von MTO durch  $\text{NH}_3$ .

### 3 Polythiazyl: Chemische und physikalische Eigenschaften

Polythiazyl, kurz  $(\text{SN})_x$ , ist ein Polymer, welches alternierend aus den nicht-metallischen Atomen Schwefel und Stickstoff aufgebaut ist. Diese bilden Ketten aus, welche parallel zur kristallographischen  $b$ -Achse innerhalb der Einkristalle angeordnet sind. Daraus ergibt sich eine starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit oder der magnetischen Suszeptibilität von  $(\text{SN})_x$ . Besonders die herausragende elektrische Leitfähigkeit erregte bereits in den 70er Jahren die Aufmerksamkeit vieler Forschungsgruppen, da diese einen Einsatz in verschiedensten Bereichen der Technik versprach [86]. Die Exploration von Anwendungen in technischen Bereichen setzt jedoch ein tiefes Verständnis der zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials  $(\text{SN})_x$  voraus.

Dieses Kapitel fasst zuerst einmal überblickartig den aktuellen Stand der  $(\text{SN})_x$ -Forschung zusammen. Im zweiten Teil werden die Bindungsverhältnisse einiger ausgesuchter Vertreter aus der Klasse der S-N-Verbindungen durch Röntgendiffraktionsexperimente näher untersucht, die Ergebnisse diskutiert und verglichen. Der dritte Teil dieses Kapitels widmet sich Untersuchungen an einkristallinem  $(\text{SN})_x$ . Hierzu wurden In-situ Polymerisationsexperimente von  $\text{S}_2\text{N}_2$  zu  $(\text{SN})_x$  durchgeführt, um einen tieferen Einblick in den zu Grunde liegenden Polymerisationsmechanismus von  $(\text{SN})_x$  zu erhalten. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend genutzt, um auf Basis von Suszeptibilitäts-, Magnetisierungs-, elektrischen Widerstands- und spezifische Wärmemessungen die physikalischen Eigenschaften von einkristallinem  $(\text{SN})_x$  näher zu untersuchen und zu diskutieren.

#### 3.1 Geschichte der $(\text{SN})_x$ Forschung

Die erste Synthese von  $(\text{SN})_x$  fand bereits im Jahr 1910 durch Davis *et al.* [16] statt. Während zuerst nur die Abscheidung in Form eines dünnen blauen Films gelang, konnten bereits im selben Jahr durch Burt *et al.* [16] die ersten einkristallinen  $(\text{SN})_x$ -Proben durch die thermische Pyrolyse von  $\text{S}_4\text{N}_4$  über einen heißen Silberdraht synthetisiert werden. Burt *et al.* konnten zwar auf Grund der fehlenden Löslichkeit in den bekannten organischen Lösungsmitteln mutmaßen, dass es sich bei dem Produkt um ein Polymer auf Basis von S-N-Ketten handelte, die eigentliche Struktur von  $(\text{SN})_x$  konnte jedoch erst ab 1953 durch Goehring und Voigt [87, 88] aufgeklärt werden. Chapman *et al.* stellten 1964 eine Theorie für das halbleitende Verhalten von  $(\text{SN})_x$ -Filmen auf [89]. Einen großen Aufschwung erlebte die  $(\text{SN})_x$ -Forschung 1973, als das anisotrope metallische Leitfähigkeitsverhalten bis 4,2 K durch Walatka *et al.*

publiziert wurde [90]. Die 1975 von Greene *et al.* gefundene Supraleitung [91] bei einer Sprungtemperatur von 0,26 K ließ die weltweiten Bemühungen bei der Erforschung der physikalischen Eigenschaften und alternativer Synthesen von  $(\text{SN})_x$  noch einmal stark ansteigen. Der letzte Übersichtsartikel zu  $(\text{SN})_x$ , welcher eine gute Zusammenfassung aller bisherigen Ergebnisse darstellt, stammt aus dem Jahr 1998 von Banister und Gorrell [92].

Als gängige Bezeichnungen für  $(\text{SN})_x$  werden im Deutschen *Polythiazyl*, *Polyschwefelnitrid*, *polymeres Schwefelnitrid* und im Englischen *polysulfur nitride*, *poly(sulfur nitride)*, *polymeric sulfur nitride* oder *polysulfur nitrogen* verwendet.

Bis heute wurden viele teilweise sehr unterschiedliche Syntheseansätze für  $(\text{SN})_x$  verfolgt und publiziert.

Einen groben Überblick über die Vielfalt der  $(\text{SN})_x$ -Synthesen liefert Tabelle 4.

Startmaterial	Reaktionsbedingungen	Produktform	Referenz
$\text{S}_4\text{N}_4$	Thermisches Cracken über Ag- oder Quarzwolle bei 200-300 °C	Einkristalle	[93, 94]
$\text{S}_5\text{N}_5\text{FeCl}_4$	Thermisches Cracken über Ag-Wolle bei 230 °C	Filme	[95]
$\text{S}_4\text{N}_4$	Einleiten von $\text{S}_4\text{N}_4$ bei 80 °C in ein Heliumplasma	Filme	[96]
$\text{S}_4\text{N}_4$	Reaktion mit $\text{Br}_2$ , $\text{I}_2$ oder $\text{IBr}$	Pulver	[97]
$\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ / $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$	Reaktion mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$	Pulver	[98]
$\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$	Reaktion mit $\text{H}_2\text{O}$	Pulver	[99]
$\text{S}_2\text{Cl}_2$	Reaktion mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$	Pulver/ Produktgemisch	[100]
$\text{SO}_2$ , $\text{NH}_3$	Reaktion von $\text{NH}_3$ mit einem Überschuss an $\text{SO}_2$	Komplexes Produktgemisch	[101]
$\text{S}_5\text{N}_5^+$ -Salze	Elektrochemische Umsetzung von verschiedenen $\text{S}_5\text{N}_5^+$ -Salzen an Pt-Elektroden	Pulver	[102, 103]

Tabelle 4: Übersicht über publizierte  $(\text{SN})_x$ -Synthesen.



### 3.2 Wichtige S-N Verbindungen für die (SN)<sub>x</sub>-Synthese

Es gibt viele unterschiedliche Synthesemethoden im Bereich der Schwefel-Stickstoff Verbindungen. So kommen als Routen zur Darstellung von heterocyclischen S-N Systemen zum Beispiel folgende Reaktionsmechanismen zum Tragen (Tabelle 5).

Reaktionsmechanismus	Beispielreaktion
<b>Oxidation [104]</b>	$2 \text{S}_3\text{N}_3^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{S}_3\text{N}_3\text{O}^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{S}_3\text{N}_3\text{O}_2^-$
<b>Cyclokondensation [105]</b>	$2 \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \text{S}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2 + 8 \text{HCl} + 5 \text{S}$
<b>Reduktion [106]</b>	$\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{KI}} \text{S}_4\text{N}_4$
<b>Cycloaddition [107]</b>	$2/3 (\text{NSCl})_3 + \text{Me}_2\text{NCN} \longrightarrow (\text{Me}_2\text{NCN})(\text{NSCl})_2$
<b>Metathese [108]</b>	$2 \text{S}_3\text{N}^- + \text{CuCl} \longrightarrow \text{Cu}(\text{S}_3\text{N})_2^-$
<b>Ringschluss [109]</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{N}_2 + \text{HCl}$
<b>Ringerweiterung [110]</b>	$\text{S}_4\text{N}_4 + \text{NS}^+ \longrightarrow \text{S}_5\text{N}_5^+$
<b>Ringkontraktion [111]</b>	$\text{Cl}_2\text{S}_4\text{N}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{-\text{NSCl}} (\text{NSCl})_3$

Tabelle 5: Einige Beispiele für Syntheserouten von S-N Heterocyclen [112].

Wie man aus Tabelle 5 ersehen kann, ist dieses Arbeitsgebiet sehr umfangreich und viele Arbeitsvorschriften erscheinen auf den ersten Blick zufällig. Sämtliche Verbindungen wurden inzwischen jedoch sehr gut charakterisiert und die entsprechenden Reaktionsmechanismen nachgewiesen.

Die heterocyclische Verbindung Tetraschwefeltetranitrid ( $\text{S}_4\text{N}_4$ ), welche ihre zentrale Stellung bei der Synthese neuer cyclischer Schwefel-Stickstoffverbindungen auch heute noch innehat, wurde zum ersten Mal im Jahr 1835 von Gregory *et al.* [113] synthetisiert und stellt die vielleicht geeignetste Vorstufe bei der Synthese von (SN)<sub>x</sub> dar.

$\text{S}_4\text{N}_4$  kristallisiert in Form von orange-gelben Nadeln, löst sich gut in  $\text{CS}_2$ , Benzol und Toluol und mäßig gut in Methylenchlorid und ist als eines der wenigen S-N-Systeme inert gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Auf Grund seiner recht hohen Bildungsenthalpie von  $\Delta H_f = 535,9 \text{ kJ}$  [69] kann es leicht unter Zersetzung zu  $\text{N}_2$  und  $\text{S}_8$  explodieren. Deshalb sind beim Umgang mit dem thermodynamisch nur metastabilen  $\text{S}_4\text{N}_4$  besondere Vorsichtsmaßnahmen

men, wie das Arbeiten mit nur kleinen Mengen (< 20 mg), der Verzicht auf Metallspatel oder Ähnliches und der Ausschluss von großem mechanischem Stress wie z.B. Mörsern nötig.

Ein wichtiger Aspekt von  $S_4N_4$  sind seine strukturellen Eigenschaften. Es besteht aus einem Achtring aus alternierenden Schwefel- und Stickstoffatomen. Das Strukturmodell von  $S_4N_4$  zeigt Abbildung 24.

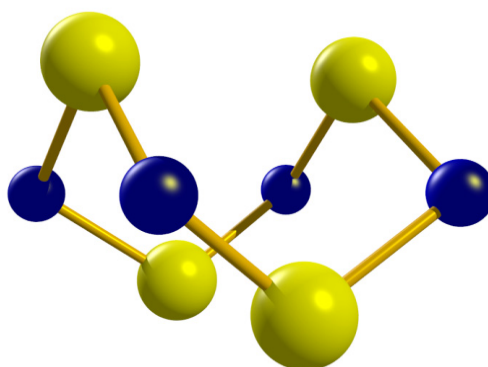


Abbildung 24: Strukturmodell von  $S_4N_4$  [114].

Die Struktur von  $S_4N_4$  weist dabei zwei besondere Merkmale auf. Die erste sind die äquivalenten Bindungslängen von 1,629 Å [115] aller S-N-Bindungen innerhalb der Struktur. Damit liegt dieser Wert zwischen den Werten einer typischen S-N-Einfachbindung (1,74 Å) und einer S-N-Doppelbindung (1,54 Å) [116], was sich auf das Vorliegen eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem zurückführen lässt. Die zweite Besonderheit stellt die Bindungslänge zwischen zwei nicht über ein Stickstoffatom verknüpfte Schwefelatome von 2,59 Å dar [117], welche damit größer als eine S-S-Einfachbindung (2,08 Å), aber deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3,7 Å) ist. Es ist deshalb davon auszugehen, dass zwischen diesen Schwefelatomen eine schwache Bindung mit kovalentem Charakter besteht [115].

Die wichtigsten mesomeren Grenzformeln von  $S_4N_4$ , die für eine Stabilisierung der Verbindung sorgen, sind in Abbildung 25 gezeigt.

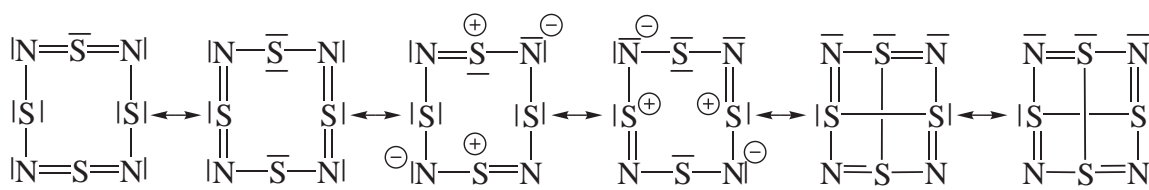
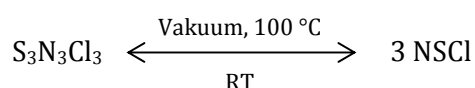


Abbildung 25: Mesomere Grenzformeln von  $S_4N_4$  [116].

$S_4N_4$  ist sehr reaktionsfreudig, so dass man aus ihm eine große Vielzahl anderer S-N-Verbindungen synthetisieren kann. So kann man neben verschiedenen ionischen Verbindungen wie  $(S_4N_3)^+Br_3^-$ ,  $S_4N_4^{2+}$ ,  $S_3N_3^-$ ,  $S_3N_2^+$  oder  $S_4N_5^-$ , oder neutralen Verbindungen wie  $S_4N_4H_4$  auch auf verschiedene Weisen direkt zu polymerem  $(SN)_x$  gelangen [99]. Neben der ursprünglichen Synthese durch thermisches Cracken von  $S_4N_4$  über Silberwolle [93] wurden auch Methoden durch Einleiten von  $S_4N_4$ -Dampf in ein Helium-Plasma [96] oder die direkte Umsetzung von  $S_4N_4$  zu  $(SN)_x$  durch gasförmiges Brom bei Raumtemperatur [97] publiziert. Auch bei der elektrochemischen  $(SN)_x$ -Synthese ist  $S_4N_4$  ein wichtiger Bestandteil für die Darstellung der benötigten  $[S_5N_5]^+$ -Salze.

Eine weitere wichtige Substanz, die bei der Synthese von S-N-Verbindungen und vor allem Polythiazyl eine wichtige Rolle einnimmt, ist das Ringsystem Trithiazyltrichlorid ( $S_3N_3Cl_3$ ). Dieses wird aus  $S_3N_2Cl_2$  oder  $S_4N_4$  entweder durch eine direkte Chlorierung mit gasförmigem Chlor oder durch Umsetzung in flüssigem Sulfurylchlorid ( $SO_2Cl_2$ ) gewonnen [116, 118]. Diese Reaktionen sind jeweils auch in umgekehrter Richtung möglich, so kann  $S_3N_3Cl_3$  durch Umsetzung mit  $S_4N_4H_4$  zu  $S_4N_4$  oder durch vorsichtiges Erwärmen in  $S_2Cl_2$  wieder zu  $S_3N_2Cl_2$  überführt werden [116]. Durch die Reaktion mit Fe, Hg oder  $Ph_3Sb$  kann  $S_3N_3Cl_3$  direkt zu  $S_4N_4$  reduziert werden [112]. Beim Erhitzen von  $S_3N_3Cl_3$  auf 100 °C bildet sich gasförmiges NSCl, aus welchem sich bei Raumtemperatur wieder festes  $S_3N_3Cl_3$  bildet [116].



$S_3N_3Cl_3$  formt einen Sechsring in Sesselform, bei welchem sich der Ring aus alternierenden Schwefel- und Stickstoffatomen zusammensetzt. An die Schwefelatome ist jeweils zusätzlich ein Chloratom gebunden, welches axial vom Sechsring absteht (siehe Abbildung 26).

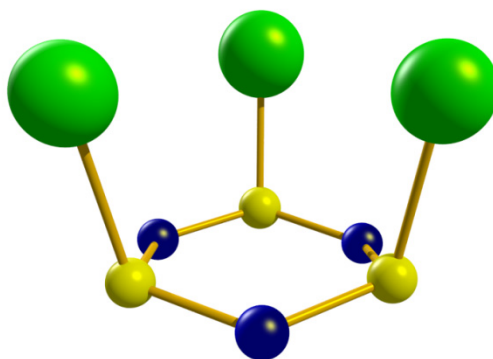


Abbildung 26: Strukturmodell von  $S_3N_3Cl_3$  [119].

Alle S-N-Bindungen zeigen eine einheitliche durchschnittliche Länge von 1,605 Å [119], was auf das Vorliegen von delokalisierten  $\pi$ -Bindungen ähnlich zur Struktur von  $S_4N_4$  hinweist. Die auf Grund der sesselförmigen Struktur vorgegebene Auslenkung der Stickstoffatome gegen eine durch die Schwefelatome gelegte Ebene beträgt durchschnittlich 0,18 Å [119].

$S_3N_3Cl_3$  ist in trockenem Zustand haltbar, aber wie fast alle Schwefel-Stickstoff-Verbindungen empfindlich gegenüber feuchter Luft [120].

Ausgehend von  $S_4N_4$  und  $S_3N_3Cl_3$  wurde bis heute eine Vielzahl weiterer Schwefel-Stickstoff- und Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert [99, 121, 116]. Die Tabelle 6 zeigt eine Übersicht dieser Verbindungen.

Anionen	Neutrale Moleküle	Kationen	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
$S_2N^-$	SN	$SN^+$	$S_4N_4F_4$	$S_4N_3Cl$	$(NSBr)_x$	$S_xN_yI_z$
$S_3N_3^-$	$SN_2$	$S_2N^+$	$S_3N_3F_3$	$S_3N_3Cl_3$	$S_4N_3Br$	
$S_4N^-$	$S_2N_2$	$S_2N_3^+$	NSF	$SeS_2N_2Cl_5$	$S_2N_2Br$	
$S_4N_5^-$	$S_3N_4$	$S_3N_2^{2+}$	$S_4N_3F$	NSCl	$S_2N_3HBr_4$	
$S_6N_5^-$	$S_4N_2$	$S_3N_2^+$	$S_3N_2F_2$	$S_3N_2Cl_2$		
	$S_4N_4$	$S_3N_5^+$	NSF <sub>3</sub>	$S_3N_2Cl$		
	$S_4N_6$	$S_4N_3^+$		$S_3N_3Cl$		
	$S_5N_4$	$S_4N_4^+$				
	$S_5N_6$	$S_4N_4^{2+}$				
	$S_6N_6$	$S_4N_5^+$				
	$(SN)_x$	$S_5N_2^{2+}$				
		$S_5N_5^+$				
		$S_5N_6^{2+}$				
		$S_6N_3^+$				
		$S_6N_7^+$				
		$S_7N_6^+$				

Tabelle 6: Übersicht über binäre S-N- und S-N-Halogen-Verbindungen [99, 121, 116].

### 3.3 Bindungsverhältnisse in cyclischen S-N Verbindungen

Für das Verständnis der chemischen Bindungsverhältnisse in cyclischen S-N Verbindungen wurden in der Literatur verschiedene Ansätze verfolgt. So können durch einfaches Elektronenzählen die planaren Strukturen der S-N Ringsysteme mit Hilfe der Hückel'schen

$(4n+2)\pi$ -Elektronenregel [122] und die Strukturen von käfigartigen S-N Molekülen mit Hilfe der Wade'schen Elektronenabzählregeln [123] erklärt und verstanden werden [112, 124, 125, 126, 127]. Unter Berücksichtigung dieser theoretischen Grundlagen in Verbindung mit Molekülorbitalberechnungen [124] kann dabei der genaue Zusammenhang zwischen der Struktur und den Bindungsverhältnissen der cyclischen S-N Verbindungen abgeleitet werden. Die Unterteilung der verschiedenen Schwefel-Stickstoffverbindungen anhand ihrer Koordinationszahl [128] im Gegensatz zur üblichen Angabe der Oxidationszahlen am Schwefel sorgt für eine zusätzliche Ordnung des Stoffgebietes.

Mit einigen wenigen Punkten lässt sich das Konzept der Aromatizität in S-N Verbindungen erklären. In einem stabilen aromatischen S-N System benötigt jedes Schwefelatom mindestens eine direkte Bindung zu einem Stickstoffatom [129]. Die sechs Valenzelektronen des Schwefels und die fünf Valenzelektronen des Stickstoffs werden so aufgeteilt, dass jedes Atom mit je einem Elektron an beiden der zwei benachbarten  $\sigma$ -Bindungen beteiligt ist und jedes Atom ein freies Elektronenpaar besitzt. Die zwei am Schwefel und das eine am Stickstoff verbleibende Elektron besetzen die  $\pi$ -Niveaus. Im Gegensatz zu organischen aromatischen Verbindungen werden bei den cyclischen S-N Systemen auch  $\pi^*$ -Niveaus besetzt, welche durch die im Vergleich zu Kohlenstoff oder Schwefel höhere Elektronegativität von Stickstoff energetisch erniedrigt sind [124]. Die S-N Ringe haben dabei mehr  $\pi$ -Elektronen als die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit der entsprechenden Ringgröße [127], weshalb sie auch als „Elektronen reiche“ Systeme [129] bezeichnet werden. Ausnahmen bilden  $S_3N_2Cl$  und verwandte  $S_3N_2$ -Ringverbindungen, welche ein dreifach koordiniertes Schwefelatom besitzen.  $S_3N_2Cl$  hat sieben  $\pi$ -Elektronen und kann unter der Annahme, dass der dreifach koordinierte Schwefel nur ein  $\pi$ -Elektron beisteuert, zu den Verbindungen mit sechs  $\pi$ -Elektronen gezählt werden. Die relative Stabilität der S-N Systeme trotz der Besetzung der antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale kann zum einen auf die energetische Erniedrigung der  $\pi^*$ -Orbitale zurückgeführt werden. Zum anderen führen die größeren S-N-Abstände in diesen Ringen zu einer durchschnittlich geringeren Abstoßung aller Elektronenpaare im Gegensatz zu den vergleichbaren C-H  $\pi$ -Systemen, was zu einer Verringerung der Gesamtenergie des  $\pi$ -Systems beiträgt [124]. Die einzige Verbindung, welche die Hückel-Regel nicht erfüllt, ist hierbei das radikale Kation  $S_3N_2^{+\cdot}$  [127].

In Abbildung 27 ist zu erkennen, dass man durch Erhöhung der  $\pi$ -Elektronenzahl beim Hinzufügen von Schwefel- und Stickstoffatomen den zu Grunde liegenden S-N Ring vergrößert. Solange dabei die Elektronendichte innerhalb des Ringes nicht zu groß wird, erhält man stets planare Ringe mit delokalisierten Elektronen [128].

Einen weiteren wichtigen Faktor für die Stabilität von cyclischen S-N Verbindungen stellen positive oder negative Ladungen in den Verbindungen dar. Bei einer detaillierten Betrachtung von Tabelle 6 fällt auf, dass es deutlich mehr stabile SN-Kationen als Anionen gibt. Der Grund hierfür liegt in der Stabilisierung der Kationen (wie z.B.  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$ ) durch die positive Ladung. Diese Ladungen sind innerhalb der Verbindungen stärker an den Schwefel-Zentren lokalisiert, wo sie zu einer Kontraktion der Orbitale am Schwefel führen [121]. Daraus ergibt sich eine bessere Überlappung zwischen den Schwefel- und Stickstofforbitalen, was wiederum zu einer Bindungsstabilisierung führt. Die anionischen Verbindungen sind im Gegensatz dazu meist nur mäßig stabil. Dies beruht auf der Tatsache, dass dort die energiereichsten Molekülorbitale besetzte  $\pi^*$ -Orbitale sind [121].

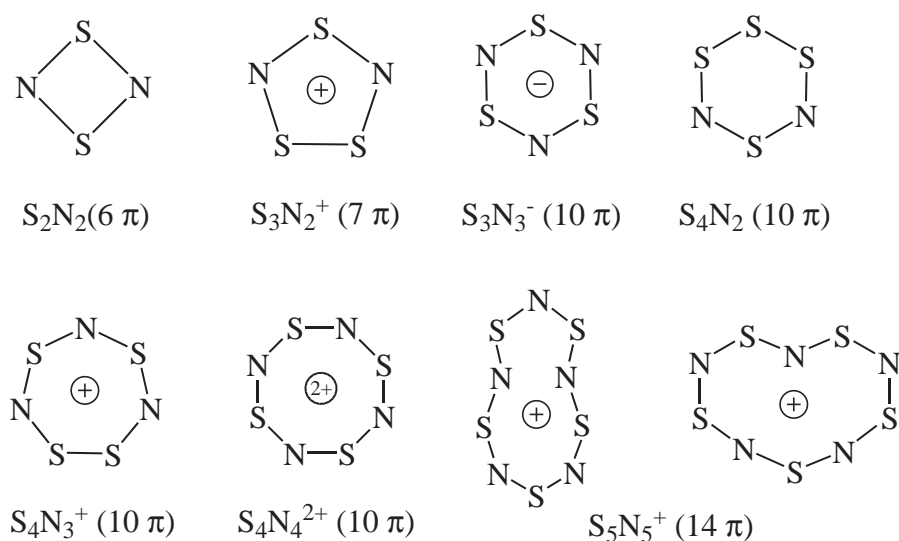


Abbildung 27: Struktur bekannter planarer, aromatischer S-N Ringe [127].

Ringe mit einem sehr hohen Schwefel- zu Stickstoffverhältnis kommen in der Realität nicht vor, da diese Systeme sehr energiereich wären, was zu einer starken Population der anti-bindenden  $\pi^*$ -Orbitale und damit zu Instabilität führen würde.

### 3.4 Röntgenbeugungsstudien an S-N Systemen

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 3.3 zusammengefassten allgemein in cyclischen S-N-Systemen geltenden Bindungsverhältnisse überprüft. Hierzu wurden Röntgendiffraktionsstudien an Einkristallen ausgewählter S-N-Verbindungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden zudem mit bereits publizierten Daten anderer relevanter Verbindungen verglichen.

3.4.1 Röntgenbeugungsstudie an  $[S_5N_5]^+[FeCl_4]^-$ 

Die Synthese von  $[S_5N_5]^+[FeCl_4]^-$  wurde gemäß der Vorschrift von Banister *et al.* [110] durchgeführt. Hierzu wurde  $S_3N_3Cl_3$  in  $SOCl_2$  gelöst und die entstehende Lösung mit 2 Äquivalenten  $FeCl_3$  versetzt. Es resultierte eine rostbraune Lösung, welche das reaktive  $[SN]^+[FeCl_4]^-$  enthielt. Durch Zugabe von 2 Äquivalenten  $S_4N_4$  (bezogen auf das eingesetzte  $S_3N_3Cl_3$ ), anschließendes Rühren für 2 Stunden, Einengen der Lösung auf 50 % des Volumens, Kristallisieren bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließender Filtration wurde das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 85 % erhalten. Da die Synthese von Einkristallen in der Literatur bisher nicht beschrieben ist, wurden verschiedene Lösungsmittel getestet, um das ockerfarbene Pulver aufzunehmen und zu kristallisieren. Hierfür kamen folgende Lösungsmittel zum Einsatz: *n*-Hexan ( $C_6H_{14}$ ), Methylenchlorid ( $CH_2Cl_2$ ), Chloroform ( $CHCl_3$ ), DME ( $C_2H_6O$ ), THF ( $C_4H_8O$ ), Acetonitril ( $CH_3CN$ ). Die höchste Löslichkeit und die besten Einkristalle von  $[S_5N_5]^+[FeCl_4]^-$  konnten durch Kristallisation in Acetonitril bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Diese waren orange-ocker farben und hatten eine nadelförmige Morphologie.

Abbildung 28 zeigt das erhaltene Strukturmodell für die Verbindung  $[S_5N_5]^+[FeCl_4]^-$ .

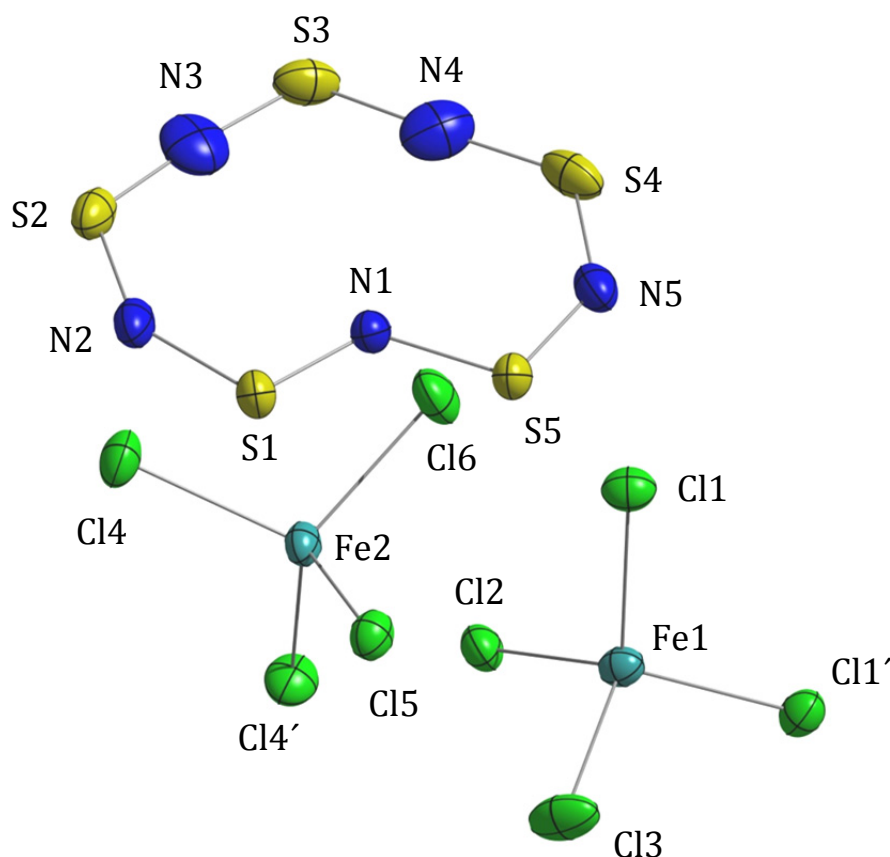


Abbildung 28: Strukturmodell von  $[S_5N_5]^+[FeCl_4]^-$  bei 100 K (Schwingungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

$[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$  kristallisiert isostrukturell zum bereits durch Hazell *et al.* [130] beschriebenen  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AlCl}_4]^-$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$ . Folgende strukturelle Parameter konnten bestimmt werden:  $a = 9.3097(6) \text{ \AA}$ ;  $b = 13.7421(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 20.0286(12) \text{ \AA}$ ;  $V = 2562.4(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 2,219 \text{ g/cm}^3$ . Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung zur bereits publizierten Struktur von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AlCl}_4]^-$  ( $a = 9.412 \text{ \AA}$ ;  $b = 16,647 \text{ \AA}$ ;  $c = 20,761 \text{ \AA}$ ;  $V = 2667 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1,99 \text{ g/cm}^3$ ) [130]. Wie man erkennen kann, besteht die Struktur aus diskreten  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  und  $[\text{FeCl}_4]^-$  Ionen.

Die aus dem Strukturmodell abgeleiteten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Bindung	Bindungsabstand [ $\text{\AA}$ ]	Bindung	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]
S1-N1	1,578(2)	N1-S1-N2	108,14(13)
S1-N2	1,569(2)	N2-S2-N3	119,31(14)
S2-N3	1,546(3)	N3-S3-N4	118,38(17)
S2-N2	1,569(3)	N4-S4-N5	116,73(15)
S3-N4	1,522(3)	N1-S5-N5	108,87(12)
S3-N3	1,543(3)	S1-N1-S5	125,58(15)
S4-N4	1,529(3)	S1-N2-S2	139,36(16)
S4-N5	1,568(3)	S2-N3-S3	172,90(2)
S5-N1	1,592(2)	S3-N4-S4	173,30(2)
S5-N5	1,568(3)	S4-N5-S5	135,83(15)
Fe1-Cl1	2,2014(8)	Cl1-Fe1-Cl3	109,79(3)
Fe1-Cl2	2,1960(11)	Cl1'-Fe1-Cl3	109,79(3)
Fe1-Cl3	2,1883(12)	Cl1-Fe1-Cl1'	112,08(3)
Fe1-Cl1'	2,2014(8)	Cl1-Fe1-Cl2	108,09(3)
Fe2-Cl4	2,1913(8)	Cl1'-Fe1-Cl2	108,09(3)
Fe2-Cl5	2,1944(12)	Cl2-Fe1-Cl3	108,93(5)
Fe2-Cl6	2,2000(12)	Cl4-Fe2-Cl6	108,81(3)
Fe2-Cl4'	2,1913(8)	Cl4'-Fe2-Cl6	108,81(3)
		Cl4-Fe2-Cl4'	110,70(3)
		Cl4-Fe2-Cl5	110,02(3)
		Cl4'-Fe2-Cl5	110,02(3)
		Cl5-Fe2-Cl6	108,45(4)

Tabelle 7: Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Verbindung  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$ .



Die zwei kristallographisch voneinander unabhängigen  $\text{FeCl}_4^-$  Ionen zeigen in guter Näherung tetraedrische Symmetrie mit einem durchschnittlichen Cl-Fe-Cl Bindungswinkel von  $109,47^\circ$  und einem durchschnittlichen Fe-Cl Abstand von  $2,196 \text{ \AA}$ , und sind symmetrisch bezüglich des Kations angeordnet. Der S-N-Fünfring zeigt die für  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  typische Herzform [131, 132] und ist quasi planar. Die maximale Auslenkung der Stickstoffatome von einer durch die Schwefelatome gelegten Ebene beträgt  $0,05 \text{ \AA}$ . Dies bestätigt die bereits in Kapitel 3.2 formulierte These, dass  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  gemäß der Hückel'schen Regel als planarer, aromatischer S-N Ring mit 14 VE beschrieben werden kann. Der durchschnittliche Bindungsabstand der S-N Bindungen beträgt  $1,558 \text{ \AA}$  und liegt dabei deutlich näher am Wert einer S=N Doppelbindung ( $1,54 \text{ \AA}$ ) als vergleichsweise  $\text{S}_4\text{N}_4$  ( $1,629 \text{ \AA}$ ). Dies deutet auf eine schwächer ausgeprägtes delokalisiertes  $\pi$ -System hin als es beispielsweise in  $\text{S}_4\text{N}_4$  vorliegt. Im Gegensatz zu den publizierten S-N Bindungsabständen in  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AlCl}_4]^-$  [130] variieren die in dieser Arbeit erhaltenen Werte deutlich weniger. Während sich die S-N Bindungslängen in  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AlCl}_4]^-$  in einem Bereich von  $1,465 \text{ \AA}$  und  $1,590 \text{ \AA}$  bewegen [130], divergieren sie in  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$  nur zwischen  $1,522 \text{ \AA}$  und  $1,592 \text{ \AA}$ . Die Variation der S-N Bindungslängen lässt sich durch die herzförmige Anordnung der Atome im  $\text{S}_5\text{N}_5$  Ring erklären, welche auf der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Schwefel- und Stickstoffatomen beruht [124].

#### 3.4.2 Röntgenbeugungsstudie an $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$

Die Verbindung  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  wurde durch die Umsetzung von  $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$  mit  $\text{AgAsF}_6$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  gemäß der Synthesevorschrift von Banister *et al.* [102] gewonnen. Nach einem Filtrationsvorgang zur Entfernung von ausgefallenem  $\text{AgCl}$  wurde mit einer Ausbeute von 90 % ein gelb-orange farbener Feststoff erhalten. In der Literatur ist bisher weder die Gewinnung von Einkristallen noch die Durchführung von röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  beschrieben. Der Grund hierfür sind vermutlich die schlechten Kristallisationseigenschaften der Verbindung. So ist die Verbindung in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und anderen organischen Lösungsmitteln nicht löslich, nicht beständig oder kristallisiert nur in Form eines polykristallinen feinen Pulvers. Lediglich in Acetonitril gelang in dieser Arbeit bei  $-30^\circ\text{C}$  die Gewinnung eines Kristalls mit dem Habitus mehrerer übereinander geschichteter wenige  $\mu\text{m}$  dicker Plättchen. Mit Hilfe eines Skalpell konnte daraus mechanisch ein geeigneter Kristall für Diffraktionsexperimente extrahiert werden.

$[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ . Abbildung 29 zeigt das erhaltene Strukturmodell für diese Verbindung.

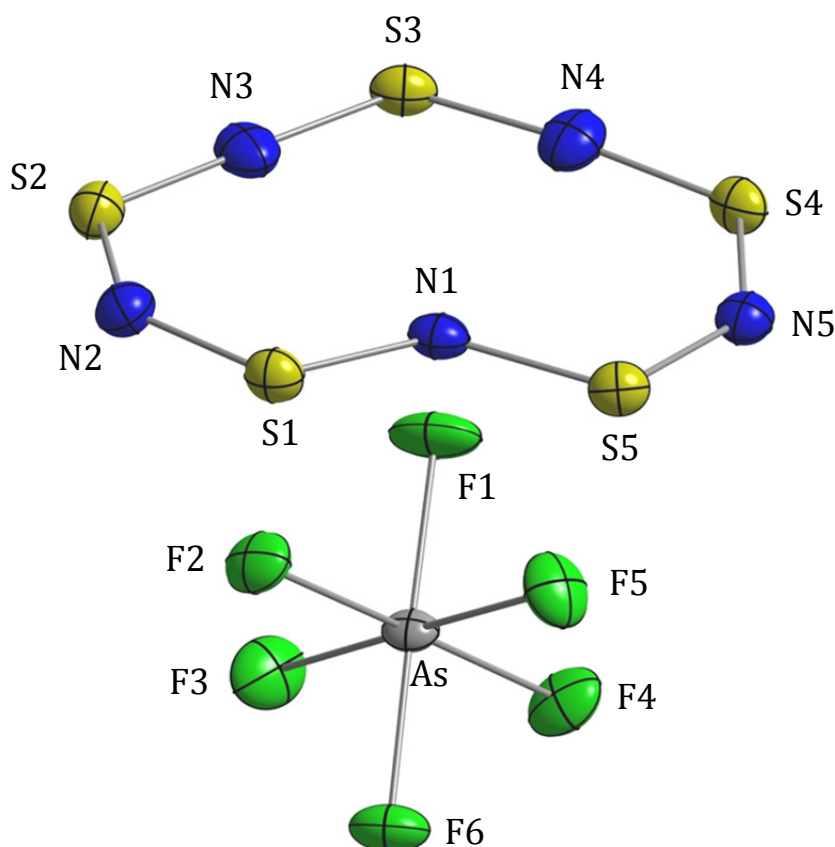


Abbildung 29: Strukturmodell von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  bei 100 K (Schwingungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Wie man erkennen kann, besteht die Struktur aus diskreten  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  und  $[\text{AsF}_6]^-$  Ionen. Folgende strukturelle Parameter konnten bestimmt werden:  $a = 12,926(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 12,188(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 13,830(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 2178,8(7) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 2,557 \text{ g/cm}^3$ . Die aus dem Strukturmodell abgeleiteten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die  $[\text{AsF}_6]^-$ -Ionen besitzen eine leicht verzerrte oktaedrische Symmetrie bei einer maximalen Abweichung der Bindungslängen und -winkel von weniger als 1,5 % von der optimalen Oktaedersymmetrie. Der durchschnittliche Bindungsabstand der S-N Bindungen im kationischen  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  beträgt  $1,564 \text{ \AA}$  und liegt damit deutlich näher am Wert für eine S=N Doppelbindung ( $1,54 \text{ \AA}$ ) als vergleichsweise in  $\text{S}_4\text{N}_4$  ( $1,629 \text{ \AA}$ ) als neutrales Molekül. Damit liegt dieser in der gleichen Größenordnung wie das in Kapitel 55 untersuchte  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$ .

Die S-N Bindungslängen variieren zwischen  $1,529 \text{ \AA}$  und  $1,585 \text{ \AA}$ , was im Rahmen der Standardabweichung in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem Diffraktionsexperiment an  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$  steht. Eine Erklärung für die fast identischen Bindungsabstän-

de innerhalb des  $S_5N_5$  Ringes liefert die Betrachtung der Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit von den Koordinationszahlen der beteiligten Schwefel- und Stickstoffatome [128]. Schwefel und Stickstoff mit der Koordinationszahl 2 besitzen ein sehr ähnliches Verhältnis von Ladung zu Radius und eine Mullikan-Elektro negativität von 2,28. Dies führt zu einer homogenen Delokalisierung des  $\pi$ -Systems, weshalb die Bindungen in  $S_5N_5$  als quasi unpolar betrachtet werden können [128].

Bindung	Bindungsabstand [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
S1-N1	1,578(2)	N1-S1-N2	108.53(12)
S1-N2	1,569(2)	N2-S2-N3	119,47(13)
S2-N3	1,541(3)	N3-S3-N4	118,28(13)
S2-N2	1,580(2)	N4-S4-N5	118,96(13)
S3-N4	1,536(3)	N1-S5-N5	108,34(12)
S3-N3	1,578(2)	S1-N1-S5	125,91(14)
S4-N4	1,529(3)	S1-N2-S2	137,86(16)
S4-N5	1,576(2)	S2-N3-S3	176,26(18)
S5-N1	1,585(2)	S3-N4-S4	174,16(17)
S5-N5	1,566(2)	S4-N5-S5	137,15(16)
F1-As	1,7124(17)	F1-As-F2	90.90(8)
F2-As	1,7181(16)	F1-As-F3	90.35(9)
F3-As	1,7055(17)	F1-As-F4	90.08(8)
F4-As	1,7284(16)	F1-As-F5	90.08(9)
F5-As	1,7168(17)	F1-As-F6	178.79(9)
F6-As	1,7249(17)	F2-As-F6	90.21(8)
		F3-As-F6	90.09(8)
		F4-As-F6	88.80(8)
		F5-As-F6	89.47(8)
		F2-As-F3	90.83(8)
		F2-As-F4	178.85(8)
		F2-As-F5	89.69(8)
		F3-As-F4	89.76(8)
		F3-As-F5	179.33(8)
		F4-As-F5	89.72(8)

Tabelle 8: Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Verbindung  $[S_5N_5]^+[AsF_6]^-$ .

Der S-N-Fünfring zeigt analog zur Verbindung  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$  die für  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  typische Herzform [131, 132] und ist ebenso quasi planar. Die maximale Auslenkung der Stickstoffatome von einer durch die Schwefelatome gelegten Ebene beträgt 0,09 Å. Wie bereits bei  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$  kann damit die Gültigkeit des Konzeptes belegt werden, welche eine Beschreibung des kationischen  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+$  Rings mit Hilfe der Hückel'schen Regel als planarer, aromatischer S-N Ring mit 14 VE postuliert [124, 127, 128].

### 3.4.3 Röntgenbeugungsstudie an $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$

Die Kristalle von  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  wurden gemäß der Synthesevorschrift von Jolly *et al.* [105] dargestellt. Hierfür wurde eine Suspension von Ammoniumchlorid und Schwefel in  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im Rückfluss auf 155 °C geheizt. Im Rückflusskühler bildeten sich im Laufe von wenigen Stunden viele orange Kristalle von  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Für die Röntgenbeugungsstudie wurde einer der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Einkristalle unter Argongas aus dem Kühler entfernt.

Abbildung 30 zeigt das erhaltene Strukturmodell für  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

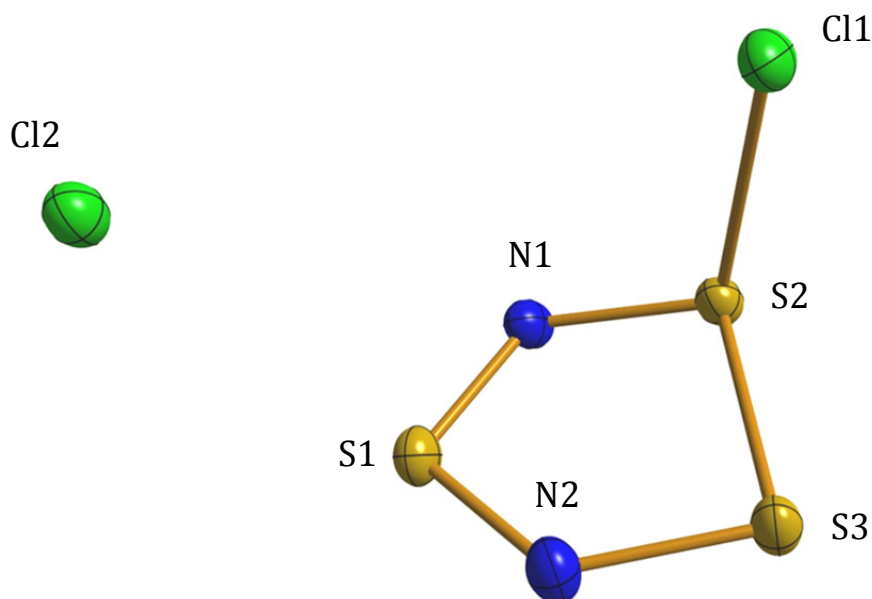


Abbildung 30: Strukturmodell von  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  bei 100 K (Schwingungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Eine erste Kristallstrukturuntersuchung an dem gelb-orangen kristallinen Salz  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  wurde bereits 1966 durch Zalkin *et al.* [133] durchgeführt (publizierte strukturelle Parameter:  $a = 6,546(7)$  Å;  $b = 8,600(4)$  Å;  $c = 5,508(5)$  Å;  $\beta = 102,37(3)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 2,14$  g/cm<sup>3</sup>).

$S_3N_2Cl_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  und besitzt gemäß der in dieser Arbeit gewonnenen Daten folgende strukturelle Parameter:  $a = 5,4659(8) \text{ \AA}$ ;  $b = 8,5196(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 6,501(1) \text{ \AA}$ ;  $V = 295,78(7) \text{ \AA}^3$ ;  $\beta = 102,308(12)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 2,191 \text{ g/cm}^3$ .

Die drei Schwefel- und zwei Stickstoffatome bilden einen leicht gewellten Fünfring, welcher im Grundsatz als planar betrachtet werden kann. Das Cl-Ion (Cl2) besitzt seinen geringsten Abstand zu einem der Ringatome mit  $3,11 \text{ \AA}$  gegenüber S1. Wenn man durch die drei Schwefelatome eine Ebene legt, so hat Cl1 einen Abstand von  $2,10 \text{ \AA}$  zur Ebene, N1 liegt  $0,180 \text{ \AA}$  unter und N2  $0,135 \text{ \AA}$  über der Ebene. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel innerhalb des Moleküls fasst Tabelle 9 zusammen.

Bindung	Bindungsabstand [ $\text{\AA}$ ]	Bindung	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]
S1-N1	1,618(3)	S1-N1-S2	117,88(16)
S2-N1	1,586(3)	N1-S2-S3	98,1(1)
S2-S3	2,1366(10)	S2-S3-N2	95,54(10)
S3-N2	1,627(3)	S3-N2-S1	120,36(17)
S1-N2	1,548(3)	N2-S1-N1	106,51(14)
S2-Cl1	2,1763(10)	N1-S2-Cl1	106,34(9)
„S1-Cl2“	3,1105(9)	S3-S2-Cl1	99,94(4)

Tabelle 9: Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Verbindung  $[S_3N_2Cl]^+Cl^-$ .

Der durchschnittliche Bindungsabstand der S-N Bindungen beträgt  $1,703 \text{ \AA}$  und stimmt damit gut mit dem publizierten Wert von  $1,698 \text{ \AA}$  überein [133]. Die auf Grund der beobachteten Bindungsabstände wahrscheinlichste Valenzstruktur für  $S_3N_2Cl_2$  zeigt Abbildung 31. Diese Struktur weist gemäß [125] die schwächste Trennung der positiven und negativen Partialladungen auf und ist somit energetisch begünstigt.

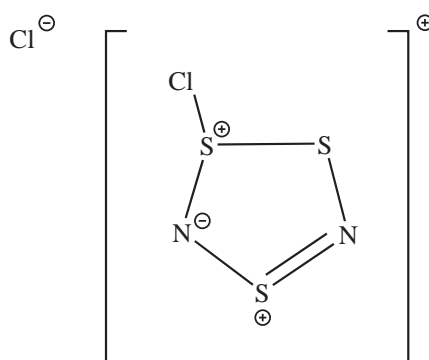


Abbildung 31: Wahrscheinlichste Valenzstruktur von  $S_3N_2Cl_2$  inklusive Partialladungen an den Schwefel- und Stickstoffatomen.

Die Bindungsverhältnisse innerhalb von  $S_3N_2Cl_2$  unterscheiden sich auf Grund des trivalenten Schwefelatoms von denen in planaren  $S_5N_5$  Ringen, in denen sowohl Schwefel- als auch Stickstoffatome nur mit der Koordinationszahl 2 vorhanden sind. Das trivalente Schwefelatom ist nicht an der Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen beteiligt, was zu einer grundsätzlichen Schwächung des delokalisierten  $\pi$ -Systems innerhalb des Moleküls führt. Dies erklärt die größeren S-N Bindungsabstände in  $[S_3N_2Cl]^+$  (1,564 Å) gegenüber denen im  $[S_5N_5]^+$ -Kation (1,595 Å), welches in Kapitel 3.4.2. diskutiert wird. Die Tatsache, dass sich das delokalisierte  $\pi$ -System auf die SNSN-Kette beschränkt, lässt vermuten, dass die SCl-Gruppe nur zufällig eine Ebene mit der SNSN-Kette aufspannt [125].

Die Einkristalluntersuchungen an den verschiedenen S-N Systemen zeigen, dass die Koordinationszahl der Schwefel- bzw. Stickstoffatome einen gewichtigen Einfluss auf die resultierenden Bindungsverhältnisse innerhalb der Moleküle hat [128].

### 3.5 In-situ Polymerisationsexperiment von $S_2N_2$

Die Motivation für die Durchführung der In-situ Polymerisationsexperimente war die detaillierte Untersuchung des Bildungsmechanismus von  $(SN)_x$ . Auf Basis dieser Untersuchungen sollte eine präzisere Bestimmung der Strukturparameter von einkristallinem  $(SN)_x$  erfolgen.

Das In-situ Polymerisationsexperiment von  $S_2N_2$  wurde auf einem Mikrosourc-Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Die  $S_2N_2$  Kristalle wurden durch thermisches Cracken von  $S_4N_4$  über Silberwolle bei 300 °C gewonnen. Das  $S_2N_2$  wurde nach der Synthese bei -30 °C unter Argon in Diethylether aufgenommen und bei -30 °C in einem Argon betriebenen Handschuhkasten kristallisiert. Die Synthese der  $S_2N_2$  Einkristalle ist in Kapitel 6.7 im Detail beschrieben. Die Kristalle wurden für die Messung mit Hilfe von perfluoriertem Polyether auf einem MiTeGen Micromount fixiert. Der Polyether befand sich auf einem Kupferblock und wurde vor der Verwendung mit diesem auf -30 °C gekühlt. Somit konnten eine Erwärmung der  $S_2N_2$  Kristalle sowie ein Kontakt mit  $H_2O$  oder Luft während der Präparation vermieden werden. Trotzdem konnte unter dem Lichtmikroskop innerhalb kurzer Zeit eine Grünfärbung der anfangs farblosen Kristalle beobachtet werden. Dieses Verhalten wurde mehrfach auch in einer Schutzgasbox unter Argon-Atmosphäre reproduziert und konnte bei allen  $S_2N_2$  Kristallen beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass nicht allein eine Temperaturerhöhung die Polymerisation initiiert, sondern dass  $S_2N_2$  möglicherweise eine starke Photosensitivität aufweist, welche ebenfalls einen Start der radikalischen Polymerisation bedingt. Hierzu finden sich bisher keinerlei Berichte in der Literatur.

Direkt nach der Präparation eines  $S_2N_2$  Kristalls wurde eine Einkristalldiffraktionsstudie bei 200 K durchgeführt. Abbildung 32 zeigt die Rekonstruktion des reziproken Raumes aus dieser Messung. Sämtliche Reflexe können mit den in [94] veröffentlichten Einkristalldaten für  $S_2N_2$  einwandfrei beschrieben werden. Der Kristall konnte einwandfrei als Einkristall ohne Ausbildung von Zwillingsdomänen identifiziert werden. Darüber hinaus können in der Rekonstruktion des reziproken Raumes keine diffusen Streifen, wie sie für  $(SN)_x$  charakteristisch sind, beobachtet werden. Die wenigen schwach in Abbildung 32 erkennbaren Streifen sind auf die 4-Lambda-Kontaminierung der Röntgenstrahlung durch die verwendete Röntgenoptik zurückzuführen.

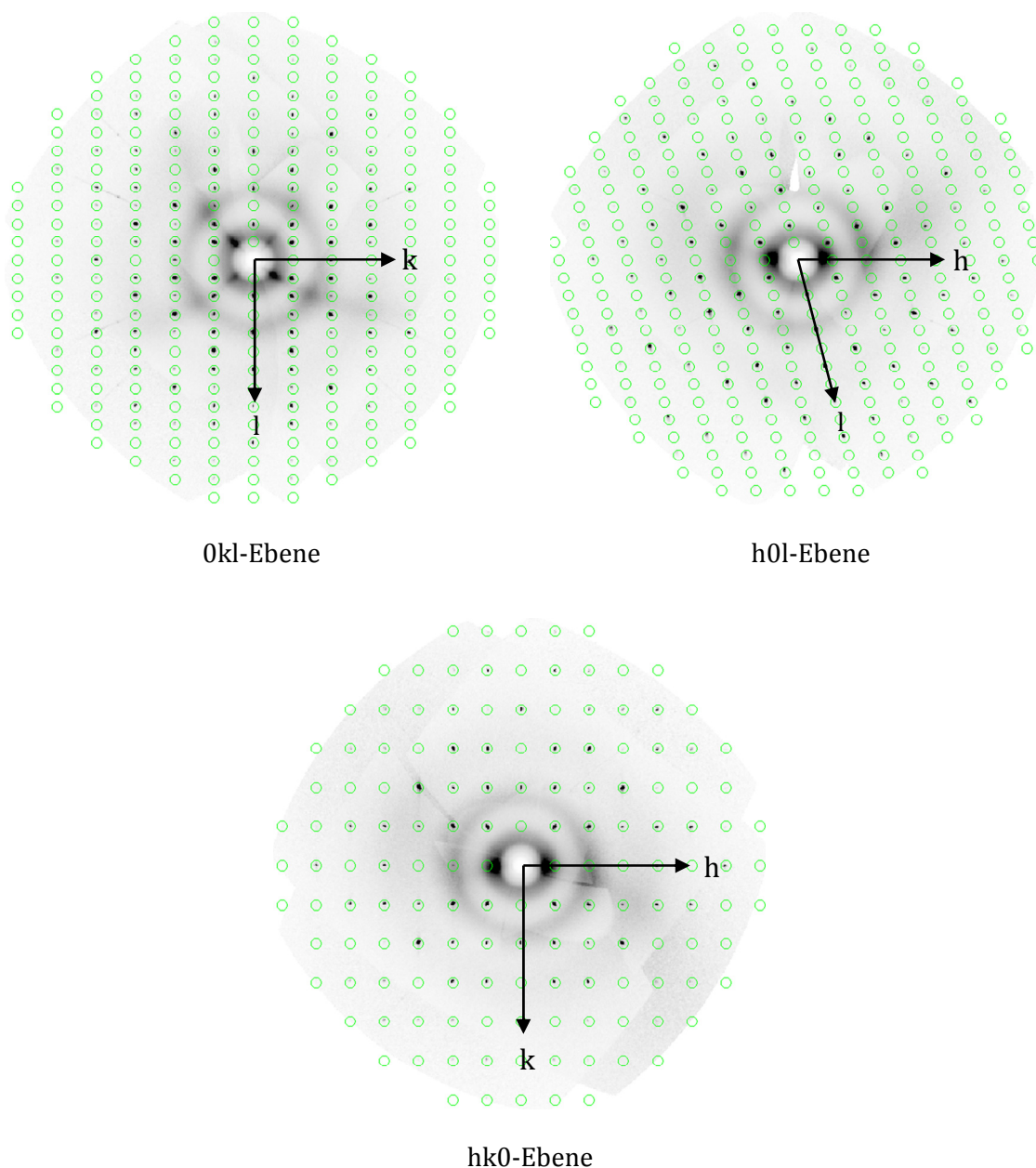


Abbildung 32: Reziproke Ebenen rekonstruiert aus der Einkristalldiffraktionsstudie an  $S_2N_2$  bei 200 K.

Eine Analyse der Restelektronendichte zeigt substantielle Konzentrationspeaks nahe den Schwefelatomen innerhalb des Kristalls. Diese sind dort lokalisiert, wo man sie bei der Bildung von  $(\text{SN})_x$  erwarten würde, was auf eine Überlagerung der Struktur motive von  $\text{S}_2\text{N}_2$  und  $(\text{SN})_x$  hinweist. Die korrespondierenden Restelektronenkonzentrationen der Stickstoff-Atome konnten in der Messung zwar festgestellt werden, ließen sich jedoch nicht zuverlässig genug lokalisieren, um sie grafisch darstellen zu können. Eine Darstellung der Analyse der Restelektronendichte zeigt Abbildung 33.

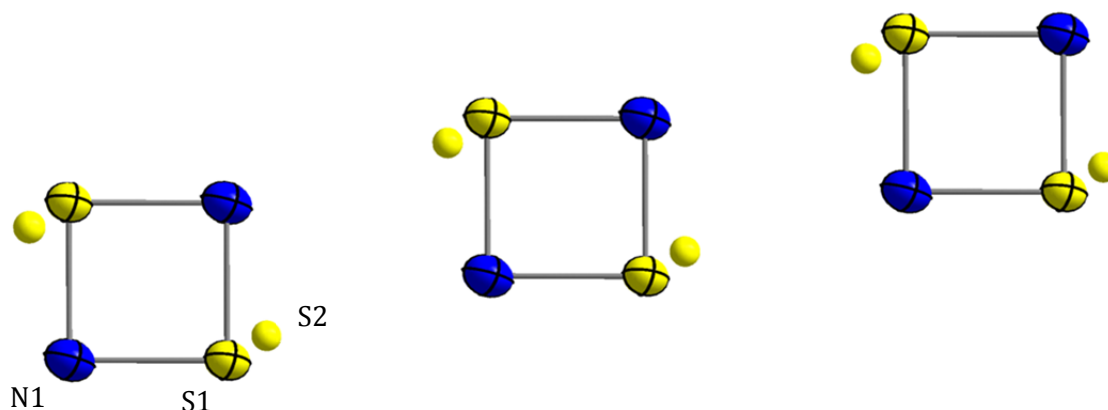


Abbildung 33: Analyse der Restelektronendichte eines  $\text{S}_2\text{N}_2$  Einkristalls bei 200 K (Schwingungsellipsoide: 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die gelben Punkte (S2) zeigen die Position der Restelektronendichtemaxima nahe der Schwefelatome (S1). Abstände: S1-N1 1,6555(3) Å; S1-S1 2,3439(3) Å; N1-N1 2,3194(3) Å.

Unter der Annahme, dass das S:N Verhältnis weiter 1:1 ist, sitzen auf der S2 Position ca. 5% und auf der S1 Position ca. 95% des Schwefels. Dies lässt den Schluss zu, dass bereits wenige Prozent der Probe in polymerisierter Form vorliegen, was die leichte Grünfärbung der Kristalle erklärt und den Mechanismus der photoinduzierten Polymerisation stützt.

Basierend auf der durchgeführten Einkristalldiffraktionsstudie und der Analyse der substantiellen Restelektronendichte des bereits teilweise polymerisierten Kristalles wurde der potentielle Polymerisationsmechanismus von  $\text{S}_2\text{N}_2$  zu  $(\text{SN})_x$  in Abbildung 34 schematisch dargestellt. Analog zu früheren Untersuchungen durch Mikulski *et al.* [134] ist darin ersichtlich, dass die Polymerisation über die Ein-Punkt-Ringaufspaltung des  $\text{S}_2\text{N}_2$  Ringes mit einer anschließenden Verschiebung der beteiligten Atome verläuft. Die Bildung von  $(\text{SN})_x$  beruht dabei auf einem radikalischen Polymerisationsmechanismus.



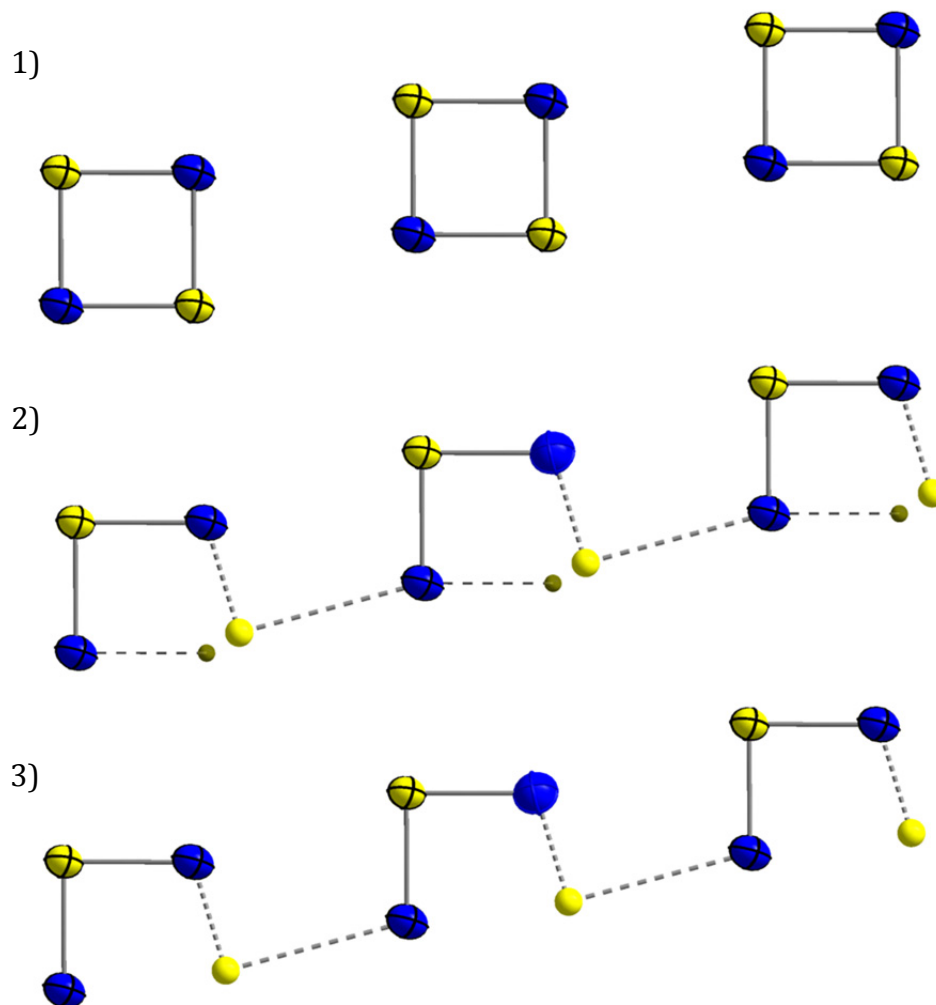


Abbildung 34: Konzeptionelle Darstellung des Polymerisationsmechanismus von  $S_2N_2$  zu  $(SN)_x$ . Die Daten für die Darstellung wurden durch ein Einkristalldiffraktionsexperiment an einem bereits ca. 5 % polymerisierten  $S_2N_2$  Kristall bei 200 K gewonnen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die korrespondierenden Maxima der Restelektronendichte der Stickstoff-Atome, welche für eine Darstellung der Verschiebung der Stickstoffatome nach der Ringspaltung notwendig wären, konnten in der Messung zwar festgestellt werden, ließen sich jedoch nicht zuverlässig lokalisieren, so dass keine grafische Darstellung derselben erfolgen kann.

Nach Beendigung der Messung bei 200 K wurde der Kristall auf 100 K gekühlt und erneut ein Röntgenbeugungsexperiment zum Zweck einer Ladungsdichtestudie durchgeführt. Dieses war auf Grund der bereits begonnenen Polymerisation jedoch nicht erfolgreich, da die Verteilung der Ladungsdichte nicht exakt genug aufgelöst werden konnte. Auch durch die Präparation weiterer Kristalle konnte kein Datensatz generiert werden, welcher für die Durchführung einer Ladungsdichtestudie geeignet war. An allen gemessenen Kristallen konnte eine bereits begonnene partielle Polymerisation nachgewiesen werden. Zur Unter-

suchung des Polymerisationsmechanismus wurde der Einkristall schrittweise auf 243 K, 266 K und 280 K erwärmt und jeweils eine Röntgenbeugungsstudie durchgeführt. Abbildung 35 zeigt den zeitlichen Verlauf der durchgeführten Diffraktionsexperimente bei verschiedenen Temperaturen.

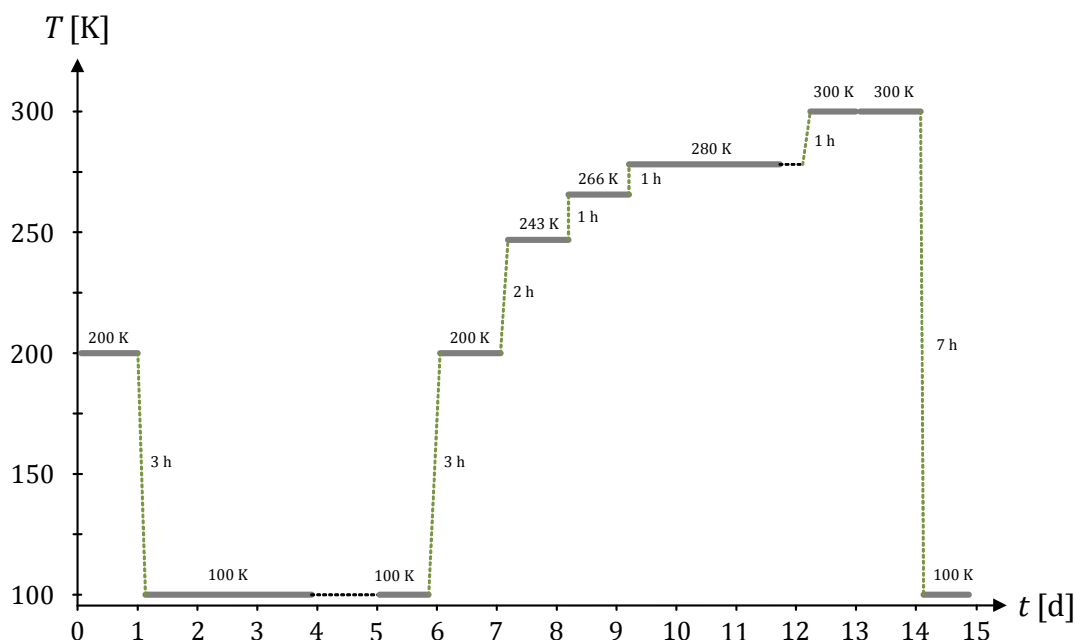


Abbildung 35: Grafische Auftragung der durchgeführten Einkristalldiffraktionsstudien (dicke graue Balken) an einem  $S_2N_2$  Einkristall bei verschiedenen Temperaturen über der Zeit. Die gestrichelten schwarzen Linien geben an, in welchen Zeiträumen bei konstanter Temperatur keine Datensammlung erfolgte. Die vertikalen gestrichelten Linien geben die Zeit für das Aufheizen oder Abkühlen des Kristalles an. In diesen Zeiträumen erfolgte ebenso keine Datensammlung.

Mit Hilfe der durchgeführten Diffraktionsstudien konnte oberhalb von 266 K eine langsam fortschreitende Ausbildung von diffusen Streifen festgestellt werden.

Abbildung 36 zeigt die Rekonstruktion des reziproken Raumes aus der Röntgendiffraktionsmessung an partiell polymerisiertem  $S_2N_2$  bei 280 °C. Die bereits erwähnte Ausbildung diffuser Streifen kann dabei speziell in der  $h0l$ - und  $hk0$ -Ebene beobachtet werden. Eine direkte Korrelation des Polymerisationsgrades mit der Ausbildung der Restelektroendichte nahe der Schwefel- und Stickstoffatome war nicht möglich, da die Intensitäten dieser diffusen Streifen nicht integriert werden konnten. Alle auftretenden Reflexe konnten jedoch weiterhin vollständig mit der  $S_2N_2$ -Zelle aus [94] beschrieben werden.

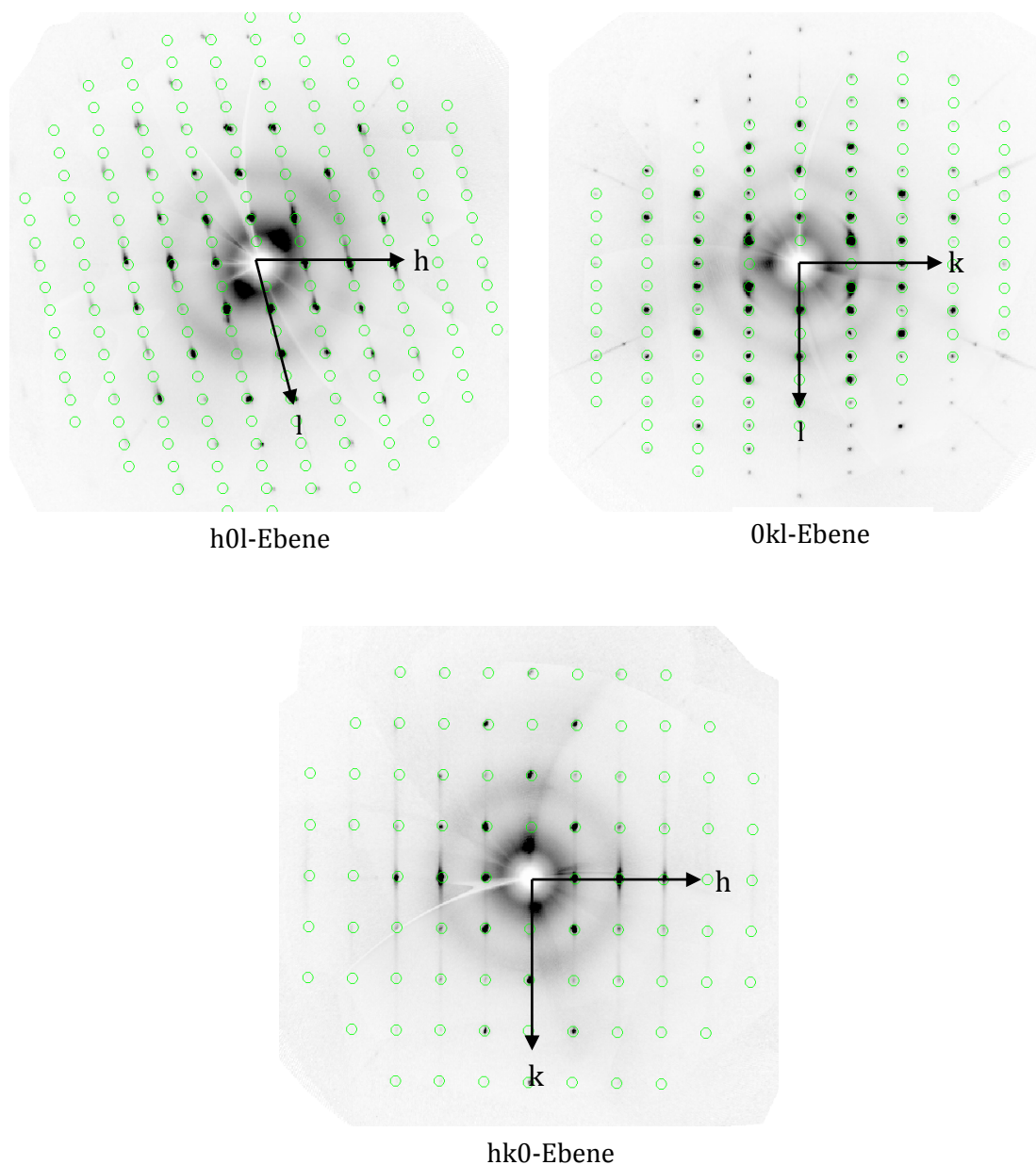


Abbildung 36: Reziproke Ebenen rekonstruiert aus der Einkristalldiffraktionsstudie an  $S_2N_2$  bei 280 K.

Während der Erhöhung der Temperatur von 280 K auf 300 K beschleunigte sich die Polymerisation von  $S_2N_2$  zu  $(SN)_x$  stark. Nach Ablauf der Messzeit von 19 Stunden bei 300 K war die Probe vollständig polymerisiert. Abbildung 37 zeigt die Rekonstruktion des reziproken Raumes aus der Einkristallbeugungsstudie bei 300 K.

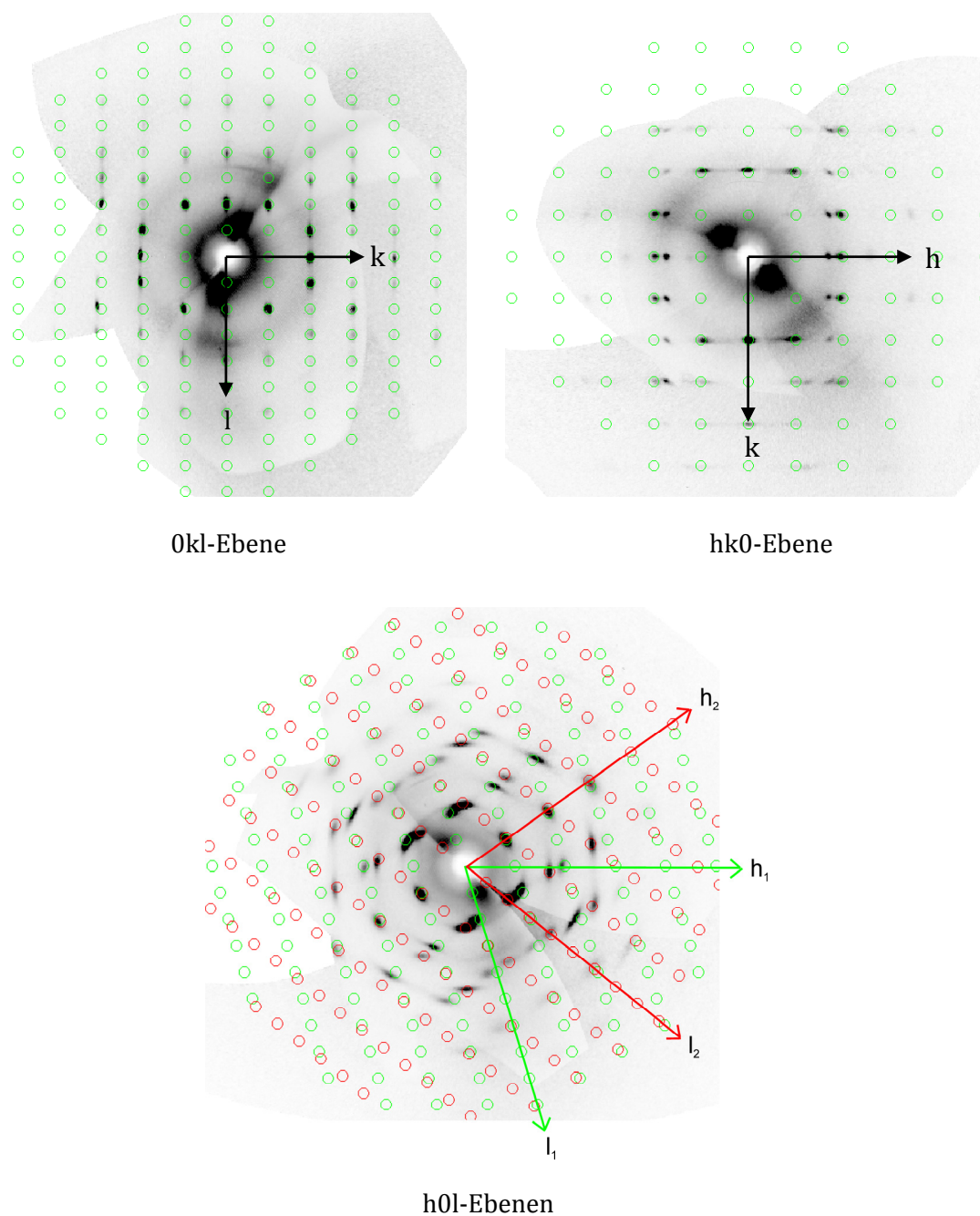


Abbildung 37: Reziproke Ebenen rekonstruiert aus der Einkristalldiffraktionsstudie an partiell polymerisiertem  $S_2N_2$  bei 300 K. In der  $h0l$ -Ebene werden die Reflexe farblich getrennt durch zwei gegeneinander verdrehte Zwillingsindividuen mit derselben Elementarzelle beschrieben.

Die erhaltenen Reflexe der Röntgenbeugungsmessung bei 300 K lassen sich nicht mehr mit den Zellparametern von  $S_2N_2$  beschreiben. Eine Zuordnung gelingt nur durch eine Beschreibung zweier gegeneinander verdrehter Zwillingsindividuen mit den Zellparametern von  $(SN)_x$  [94]. Dies ist besonders deutlich in der  $h0l$ -Ebene ersichtlich. In Abbildung 37 werden

alle Reflexe in der  $h0l$ -Ebene farblich rot/grün getrennt durch die beide Zwillingsindividuen beschrieben. Die Reflexe des Zwillingsindividuums können auf Grund der starken Reflexverschmierung zum Teil auch in der  $hk0$ -Ebene beobachtet werden. Die Ausbildung einer ausgeprägten Verzwillingung bei der Polymerisation ist dem System intrinsisch und wurde bereits ausführlich untersucht und diskutiert [94, 134, 135, 136].

Final lässt sich festhalten, dass die Durchführung einer experimentellen Ladungsdichtestudie an  $S_2N_2$  auf Grund der Photosensitivität schwierig bis unmöglich ist. Zudem sind sowohl die Synthese von  $(SN)_x$  Einkristallen ohne kristallographische Zwillingsbildung als auch eine dezidierte Verfolgung des Polymerisationsprozesses auf Grund der schnellen radikalischen Polymerisation bei Überschreitung einer Initiationstemperatur oberhalb von 280 K nicht möglich.

#### 3.6 Physikalische Messungen an $(SN)_x$ Einkristallen

Für die Durchführung von physikalischen Messungen wurden Einkristalle von  $(SN)_x$  synthetisiert. In einem ersten Schritt wurde  $S_2N_2$  durch thermisches Cracken von  $S_4N_4$  über Silberwolle bei 300 °C dargestellt. Dieses wurde anschließend bei einem Druck von  $< 10^{-5}$  mbar in einem verschlossenen Glasrohr zuerst für 2 Tage bei ca. 0°C und anschließend für weitere 2 Wochen bei Raumtemperatur polymerisiert. Eine Diskussion der Syntheseresultate hinsichtlich Durchführung, Ausbeute und chemischer Analytik erfolgt in Kapitel 4.1.1.

An den  $(SN)_x$ -Einkristallen wurden magnetische Suszeptibilität, Magnetisierung, Widerstand und spezifische Wärme bis zu tiefen Temperaturen (50 mK) und in Magnetfeldern bis 7 T bestimmt. Auf Basis dieser Messungen soll ein tieferer Einblick in die physikalischen Eigenschaften von  $(SN)_x$  und deren Zusammenhänge erhalten werden.

Alle Messungen wurden für eine Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an Kristallen zweier unterschiedlicher Synthesen durchgeführt. Dadurch kann auf den Einfluss zwischen der Kristallqualität auf die physikalischen Eigenschaften geschlossen werden. Zur Unterscheidung und richtigen Zuordnung der Ergebnisse werden die Proben als Ansatz 1 und Ansatz 2 bezeichnet, wobei eine nähere Beschreibung der Ansatzparameter im experimentellen Teil in Kapitel 6.7 erfolgt.

### 3.6.1 Magnetisierung und Suszeptibilität

Die Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung der  $(\text{SN})_x$  Einkristalle wurden in einem SQUID Magnetometer durchgeführt (experimentelle Details im Kapitel „Instrumentierung“). Dabei wurde die Suszeptibilität in einem Magnetfeld von 1 T zwischen 2 K und 300 K und die Magnetisierung bei 2 K und Feldern zwischen 0 T und 7 T bestimmt. Das Magnetfeld war dabei parallel zu den  $(\text{SN})_x$ -Fasern orientiert. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 38 dargestellt.

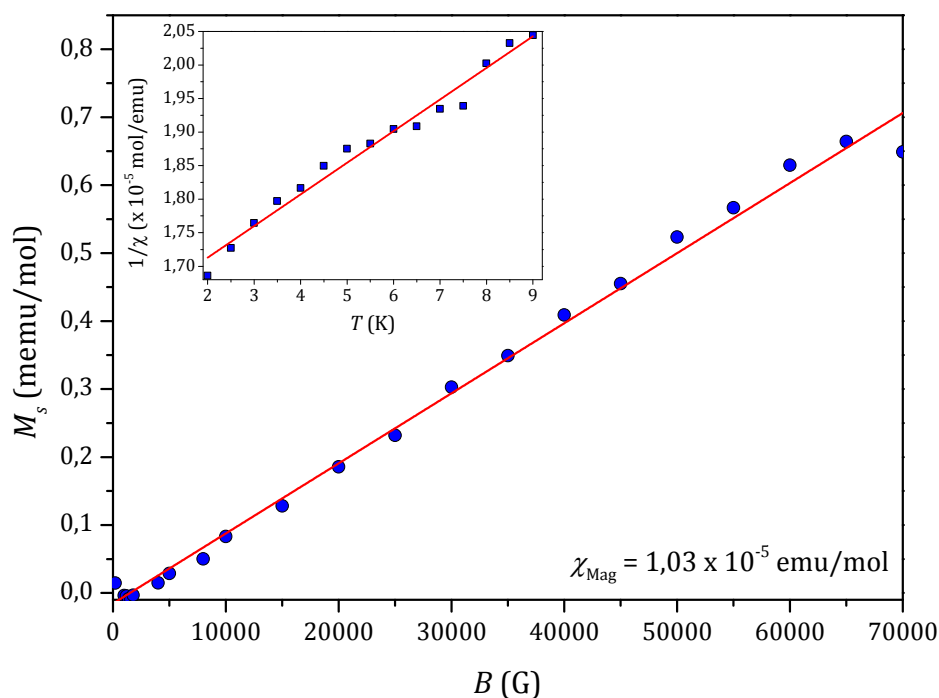


Abbildung 38: Magnetisierung von  $(\text{SN})_x$  bei 2 K über einen Bereich von 0 G bis 70000 G. Das Insert zeigt den temperaturabhängigen Suszeptibilitätsverlauf bei 1 T zwischen 2 K und 9 K. Aus der Magnetisierungsmessung wurde der Wert für die magnetische Suszeptibilität aus der Steigung der linearen Anpassung bestimmt. Die Proben stammen aus Ansatz 2.

Die Messkurven zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur veröffentlichten Daten [137, 138]. Die magnetische Suszeptibilität weist im Temperaturbereich zwischen 20 K und 300 K einen quasi konstanten Wert auf und steigt unterhalb von 20 K an. Der Wert für die magnetische Suszeptibilität bei 2 K wurde aus der linearen Anpassung der Magnetisierungskurve zu  $\chi = 1,03 \cdot 10^{-5}$  emu/mol bestimmt (Literatur:  $\chi = 9 \cdot 10^{-6}$  emu/mol [137]).

Aus diesen Daten wurde mit Hilfe der Gleichungen (2.4) und (2.5) der Anteil der magnetischen Dipole zu  $n = 5,67 \cdot 10^{-4}$  bestimmt. Diese Dipole können mit dem Vorliegen von paramagnetischen Streuzentren in den Kristallen erklärt werden, welche an terminalen Kettena-

tomen oder Kettenbrüchen lokalisiert sind [137]. Der Kehrwert  $1/n$  gibt dabei an, jedes wievielte Atom in  $(\text{SN})_x$  ein magnetisches Moment trägt.  $1/n$  konnte zu 1760 bestimmt werden. Dieser Wert kann unter der Annahme, dass keine Verunreinigungen durch Fremdatome vorliegen, als Gütefaktoren für die Qualität von  $(\text{SN})_x$  Kristallen herangezogen werden.

#### 3.6.2 Elektrischer Widerstand und Supraleitung

Die Kontaktierung der Einkristalle erfolgte mit der Vier-Punkt-Kontakt Methode mit Platindrähten und Goldleitlack. Barrett *et al.* [139] beschrieben 1981 als einzige Gruppe Probleme bei der Kontaktierung von  $(\text{SN})_x$  Proben mit Silberleitlack. Sie beobachteten eine rapide Verschlechterung des Widerstandes an den Kontaktflächen zwischen Silberlack und Probe. Diese wurde mit der möglichen Bildung von Silbersulfid erklärt. Da der größte Teil der publizierten Widerstandsmessungen an  $(\text{SN})_x$  mit Silberleitlack durchgeführt wurde [140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 91, 147], wurde in dieser Arbeit zunächst der Einfluss dieser Kontaktierungsmethode auf die Kontaktwiderstände untersucht.

In Abbildung 39 ist die prozentuale Änderung des spezifischen Widerstandes eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls bei RT über einen Zeitraum von 1050 Minuten aufgetragen. Zum Vergleich wurden ein Einkristall mit Silberleitlack und ein anderer mit Goldleitlack kontaktiert.

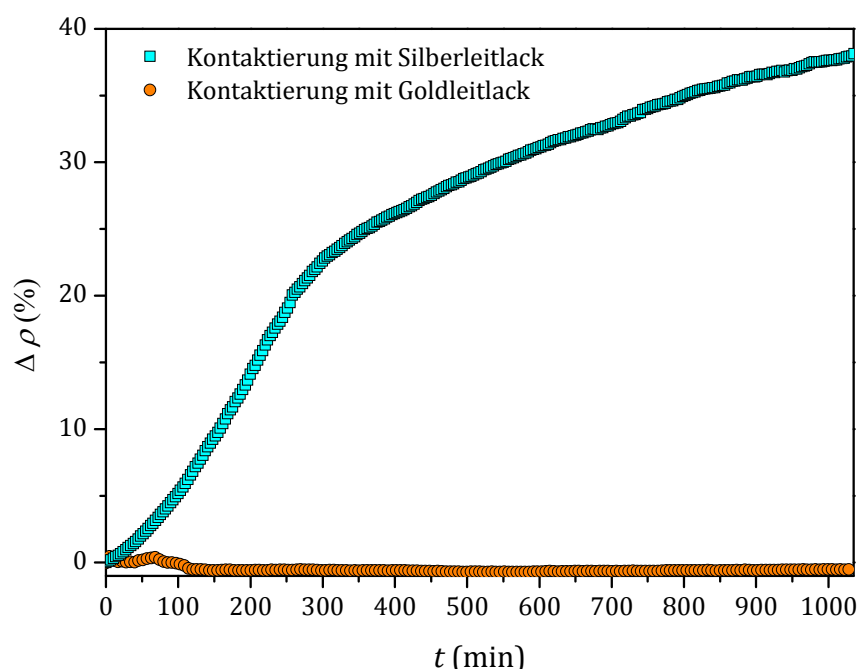


Abbildung 39: Prozentuale Änderung des spezifischen Widerstandes von  $(\text{SN})_x$  bei 300 K in einem Zeitintervall von 0 bis 1050 Minuten. Eine Probe wurde mit Silberleitlack und eine mit Goldleitlack kontaktiert. Beide Proben stammen aus Ansatz 1.

Bei der Silberlackkontaktierung erkennt man einen sofortigen, signifikanten Anstieg des spezifischen Widerstandes. Dieser Anstieg flacht zwar nach ca. 300 min etwas ab, jedoch erhöht sich der Widerstand stetig weiter. Dieser Effekt macht die exakte Bestimmung des spezifischen Widerstandes bei der Verwendung von Silberleitlack zur Kontaktierung unmöglich. Deshalb wurden in dieser Arbeit die Einkristalle und dünnen Schichten von  $(\text{SN})_x$  mit Goldleitlack kontaktiert, welcher, wie in Abbildung 39 ersichtlich ist, keine Drift über die Zeit aufweist.

In Abbildung 40 ist der temperaturabhängige elektrische Widerstandsverlauf entlang der Fasern eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls zwischen 0,06 K und 300 K graphisch dargestellt. Die supraleitende Sprungtemperatur wurde daraus zu  $T_c (50 \%) = 0,24 \text{ K}$  und der spezifische Widerstand bei RT zu  $\rho_{\text{RT}} = 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  bestimmt. Das nur schwach ausgeprägte Widerstandsminimum bei ca.  $T_{\text{min}} = 20 \text{ K}$  wurde in einkristallinem  $(\text{SN})_x$  bereits in früheren Untersuchungen beobachtet [90, 137, 148]. Dieses wurde mit dem Vorliegen des Kondo-Effektes in diesem System erklärt. Ein solches Minimum im elektrischen Widerstandsverlauf wurde 1934 erstmals von de Haas *et al.* [149] in mit magnetischen Störzentren verunreinigten Gold-Proben beobachtet, dessen Ursache konnte von den Autoren jedoch nicht erklärt werden. Kondo [150] veröffentlichte auf der Basis weiterer Untersuchungen 1964 seine Theorie der Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen mit lokalisierten magnetischen Elektronen. Dieser Mechanismus, der auf der Streuung der Leitungselektronen an den lokalisierten magnetischen Momenten beruht und zu einem Spin-Flip an den Atomen führt, ist für die Ausbildung des Widerstandsminimums verantwortlich. Dieser Effekt tritt vor allem in Systemen mit magnetischen Verunreinigungen auf und wird detailliert in [151] beschrieben. Im Falle von  $(\text{SN})_x$  sind die bereits in Kapitel 3.6.1 nachgewiesenen paramagnetischen Streuzentren an den Kettenenden und -brüchen der Fasern für den Kondo-Effekt und das damit verbundene Minimum im elektrischen Widerstand verantwortlich. Der relativ breite supraleitende Übergang wird mit thermischen Fluktuationen, welche typisch für niedrig dimensionale Systeme sind, erklärt und ist nicht auf eine niedrige Homogenität der Proben zurückzuführen [152]. Zudem deutet das nur schwach ausgeprägte Widerstandsminimum auf eine hohe Qualität der Einkristalle hin.



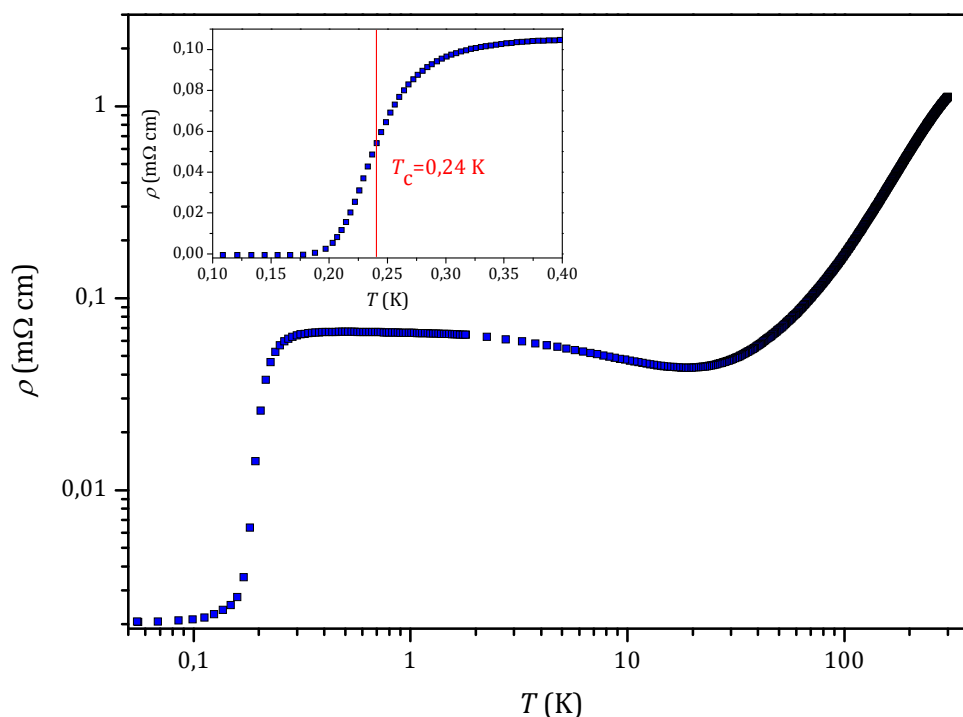


Abbildung 40: Doppeltlogarithmische Auftragung des temperaturabhängigen Widerstandsverlaufes eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls zwischen 300 K und 0,06 K parallel zu den  $(\text{SN})_x$  Fasern. Das Insert zeigt einen Aufriss des Tieftemperaturbereiches zwischen 0,05 K und 0,45 K. Die Messungen stammen aus Kristallen von Ansatz 2.

Azevedo *et al.* [153] untersuchten in einer früheren Studie an  $(\text{SN})_x$  die Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur von einem angelegten magnetischen Feld. Dabei fällt bei einer detaillierteren Betrachtung des Phasendiagrammes auf, dass die Sprungtemperatur bei der Erhöhung des magnetischen Feldes von 3 mT auf 7 mT zunächst um ca. 3 mK ansteigt und erst ab einer weiteren Erhöhung des Magnetfeldes auf 12 mT den theoretisch erwarteten Abfall [153, 154] zeigt. Dieser Effekt wurde auf Grund eines bis dato fehlenden Konzeptes für die physikalische Erklärung desselben ignoriert. Bis zum heutigen Tage existieren keine weiteren veröffentlichten Untersuchungen dieses Phänomens in  $(\text{SN})_x$  Einkristallen.

Um diesen Sachverhalt zu reproduzieren und eingehender zu untersuchen, wurde der spezifische elektrische Widerstand von Einkristallen aus beiden Ansätzen in einem Bereich von 60 mK bis 350 mK in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld parallel zur  $(\text{SN})_x$  Faserrichtung gemessen. Abbildung 41 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Zur genaueren Betrachtung der Feldabhängigkeit wurde in Abbildung 42 ein Phasendiagramm erstellt, in welchem das angelegte Magnetfeld über  $T_c$  aufgetragen ist.

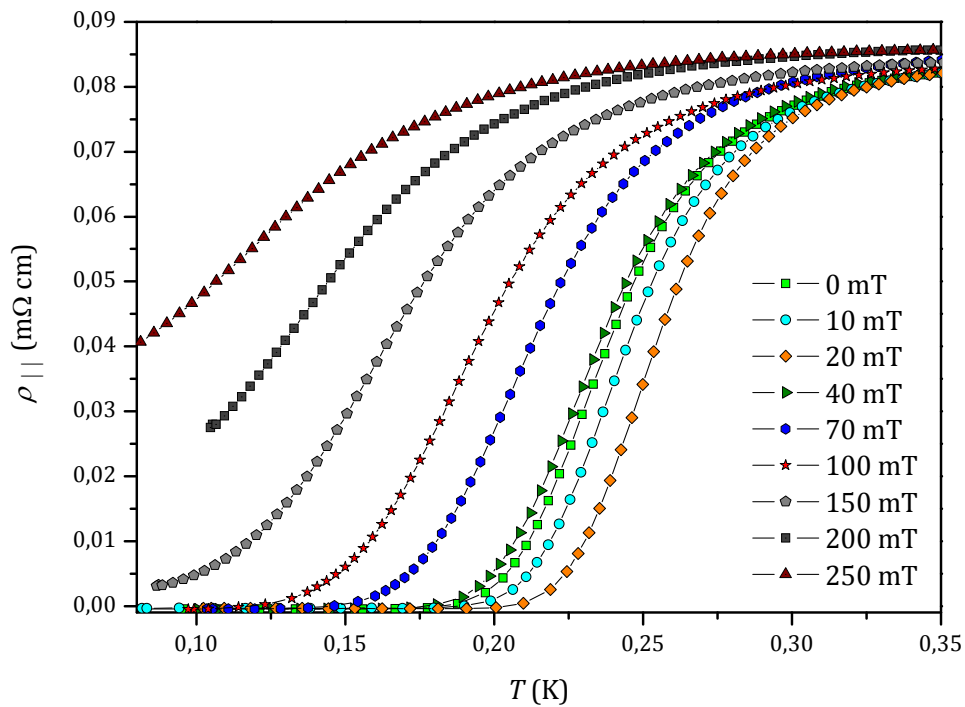


Abbildung 41: Spezifischer Widerstand parallel zu den Fasern eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls aus Ansatz 2 in Magnetfeldern zwischen 0 T und 0,25 T in einem Temperaturbereich zwischen 60 mK bis 350 mK.

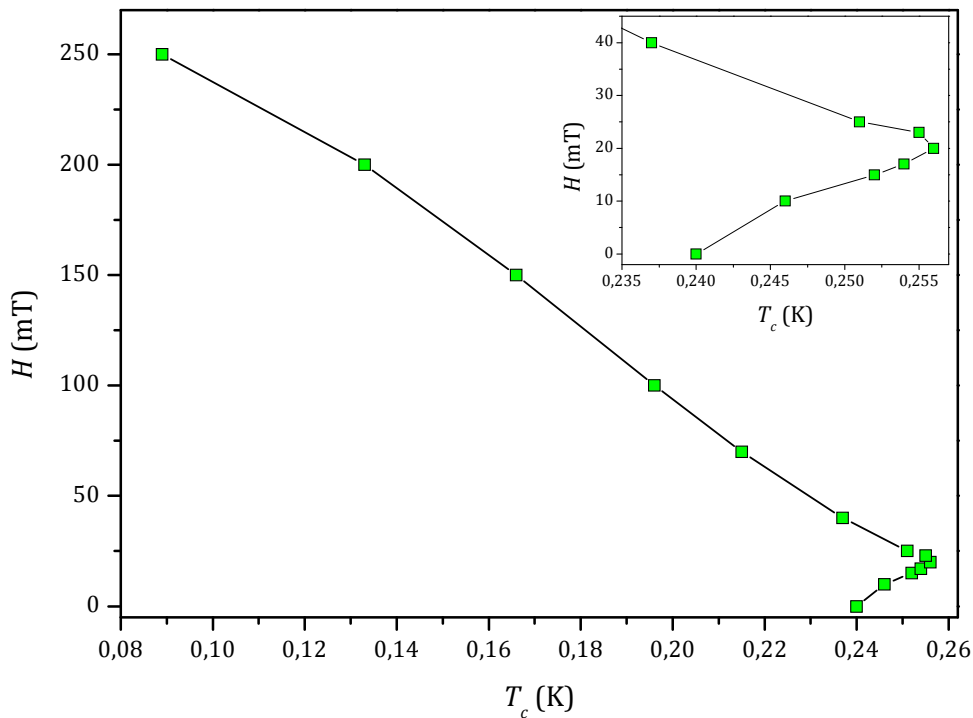


Abbildung 42: Aus Abbildung 41 abgeleitetes Phasendiagramm eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls. Aufgetragen ist die supraleitende Sprungtemperatur in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Man erkennt einen anomalen Abhängigkeitsverlauf, welcher im Insert detaillierter dargestellt ist.

In Abbildung 42 erkennt man deutlich, dass die supraleitende Sprungtemperatur, wie in [154] beobachtet, mit dem Anlegen von schwachen Magnetfeldern bis 20 mT zunächst ansteigt und anschließend abfällt. Dieses Verhalten konnte in allen gemessenen Einkristallen beider Ansätze beobachtet werden. Als Werte für  $T_c$  wurden dabei die Werte des supraleitenden Übergangs herangezogen, welche sich bei 50 % zwischen einer Geraden die oberhalb von  $T_c$  an die Daten angepasst wurde und dem Nullpunkt befanden.

Die positive Krümmung oberhalb des Wendepunktes bei  $T = 0,257$  K ist dabei charakteristisch für niederdimensionale Systeme [155] und wurde neben  $(\text{SN})_x$  [153, 154] auch bei den Bechgaard Salzen  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  (mit  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{ClO}_4, \text{ReO}_4, \text{SbF}_6$  etc.) [156, 157] oder in  $\text{Sc}_3\text{CoC}_4$  [158] beobachtet.

Basierend auf Beobachtungen in relevanten Literaturquellen wird im Folgenden eine mögliche Erklärung für das anomale Verhalten der Sprungtemperatur bei schwachen Magnetfeldern vorgeschlagen und diskutiert.

Auf Basis der BCS - Theorie ist bekannt, dass das Anlegen von Magnetfeldern die Supraleitung abschwächt und diese bei einer Erhöhung des Feldes oberhalb eines kritischen Magnetfeldes  $H_{c2}$  schließlich vollständig unterdrückt [159, 160]. Der Grund hierfür ist die zunehmende Ausbildung von Flussschläuchen, deren normalleitender Kern durch Abschirmströme von den supraleitenden Bereichen der Probe getrennt ist. Nimmt die Anzahl und Ausdehnung dieser Flussschläuche über ein kritisches Maß hinaus zu, bricht die Supraleitung zusammen.

Einen weiteren Parameter, der für eine Schwächung der Supraleitung bekannt ist, stellen magnetische Verunreinigungen dar. Der Abschwächungseffekt beruht auf dem Aufbrechen von Cooper-Paaren auf Grund von Spin-flip-Streuung der Elektronen an den magnetischen Verunreinigungen [161, 162].

Gemäß den gängigen Theorien ist das anormale Verhalten der supraleitenden Sprungtemperatur in  $(\text{SN})_x$  offensichtlich nicht erklärbar, da das Anlegen eines Magnetfeldes an Proben mit magnetischen Verunreinigungen eine verstärkte Unterdrückung der Supraleitung bedingen müsste. Eine eingehende Literaturrecherche ergab, dass ein ähnliches Verhalten der Sprungtemperatur zum einen bereits in dünnen Schichten aus Pb [163] oder Au-Ge [164, 165] und zum anderen in ultradünnen Drähten aus MoGe oder Nb [166] beobachtet werden konnte. Die dort diskutierten Theorien für die Erhöhung der Supraleitung in dünnen Filmen sind dabei nicht auf die gemessenen  $(\text{SN})_x$  Einkristalle anwendbar. Sie beruhen auf der Theorie von Kogan und Nakagawa [167], welche besagt, dass das Anlegen eines parallelen Mag-

netfeldes auf Grund der Feldabhängigkeit der Kohärenzlänge zu einer Erhöhung der Supraleitung führt, wenn sich die Schichtdicke unterhalb einer kritischen Dicke von  $2,68 \text{ l}$  ( $l$ : mittlere freie Weglänge) bewegt.

Eine Erklärung für das anormale Verhalten der Supraleitung in  $(\text{SN})_x$  Einkristallen liefern möglicherweise Wei *et al.* [168] und Kharitonov *et al.* [169]. Sie beschreiben, dass das Zusammenspiel von Magnetfeldern mit paramagnetischen Verunreinigungen in niederdimensionalen Supraleitern (speziell in supraleitenden Drähten) zuerst zu einem Anstieg der Sprungtemperatur und nach dem Überschreiten eines kritischen Feldes zu dem konventionell erwarteten Abfall führt. Die Konzentration der paramagnetischen Streuzentren begrenzt den Wert der supraleitenden Sprungtemperatur auf Grund der bereits diskutierten Spin-flip-Streuung der Cooper-Paare. Durch das Anlegen eines schwachen Magnetfeldes werden die Spins der magnetischen Verunreinigungen polarisiert, wodurch die Streurate und somit das Aufbrechen der Cooper-Paare verringert werden. Beim Überschreiten eines kritischen Magnetfeldes wird der Polarisierungseffekt durch das verstärkte Durchdringen der Proben durch Flussschläuche neutralisiert und die Ausbildung der Supraleitung nimmt ab.

Dasselbe Verhalten wurde in schwächer ausgeprägter Form auch im quasi-eindimensionalen System  $\text{Sc}_3\text{CoC}_4$  beobachtet [158]. Auch hier bilden paramagnetische Verunreinigungen die Erklärungsgrundlage.

### 3.6.3 Spezifische Wärme

Zur Überprüfung des im elektrischen Widerstand beobachteten Phänomens wurde die spezifische Wärme an  $(\text{SN})_x$  Einkristallen im Null-Feld und in Abhängigkeit von Magnetfeldern verschiedener Stärken untersucht. Die Feldabhängigkeit der spezifischen Wärme wurde in der Literatur bisher nicht untersucht. Neben den Messungen im Null-Feld [170, 171] existiert nur eine Messung bei einer magnetischen Feldstärke von  $0,1 \text{ T}$  [172], welche zum einen beweist, dass die Supraleitung in  $(\text{SN})_x$  durch ein hinreichend hohes Magnetfeld unterdrückt wird, und zum anderen, dass eine Koexistenz von Supraleitung und magnetischen Momenten existiert. Diese wird auf das Vorliegen von paramagnetischen Zentren in  $(\text{SN})_x$  zurückgeführt.

Abbildung 43 zeigt den elektronischen Anteil der spezifischen Wärme geteilt durch die Temperatur eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls im Tieftemperaturbereich zwischen  $50 \text{ mK}$  und  $500 \text{ mK}$ . Zu erkennen ist analog zu den elektrischen Widerstandsmessungen ein breiter supraleitender Übergang unterhalb von  $0,35 \text{ K}$  [158]. Die deutliche Verbreiterung des Überganges im

Gegensatz zu den Widerstandsmessungen lässt darauf schließen, dass innerhalb der Kristalle schon ab 0,4 K supraleitende Fluktuationen bestehen, welche noch nicht über durchgehende supraleitende Pfade verbunden sind.

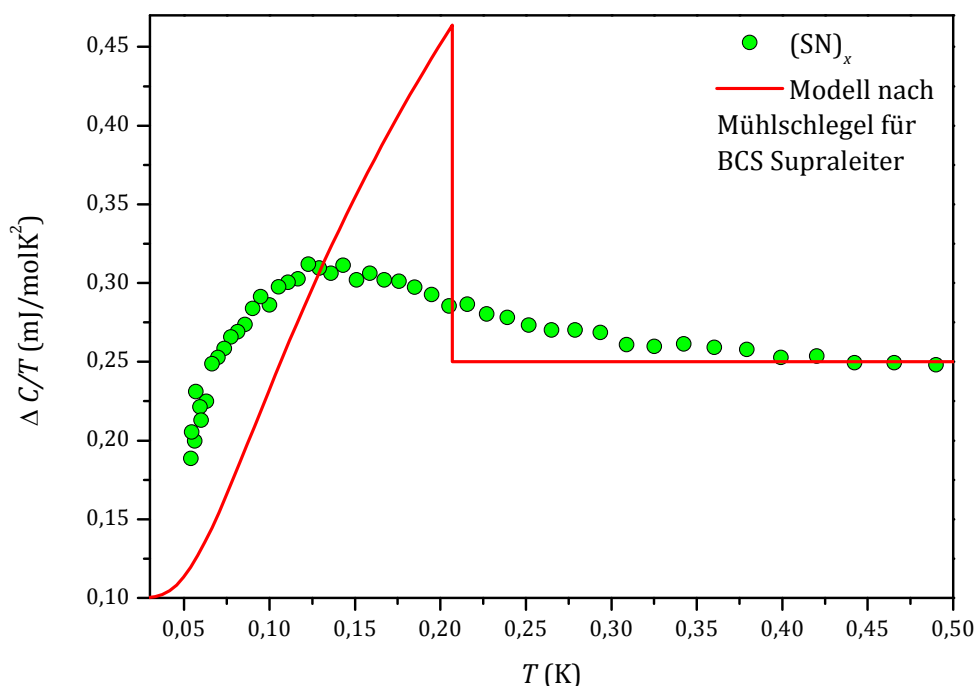


Abbildung 43: Elektronischer Anteil der spezifischen Wärme eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls (Ansatz 2) über der Temperatur zwischen 50 mK und 500 mK. Die rote Linie stellt eine Extrapolation des supraleitenden Überganges dar, wie er anhand der BCS-Theorie vorhergesagt wird [173].

Für das als rote Linie dargestellte Mühlischlegel-Modell [173] für ideale BCS Supraleiter wurde die Entropie-Bilanz zwischen normal leitendem und supraleitendem Zustand berücksichtigt. Aus den Messungen ergibt sich, dass ca. 60 % der totalen elektronischen spezifischen Wärme  $\gamma_n = 0,25$  mJ/molK<sup>2</sup> zur Supraleitung beitragen. Diese kann in  $(\text{SN})_x$  folglich als Bulk-Effekt betrachtet werden. Die Messung zeigt dabei eine starke Analogie zu dem quasi eindimensionalen Supraleiter  $\text{Sc}_3\text{CoC}_4$  [158]. Auch hier weist die spezifische Wärmekapazität einen sehr breiten supraleitenden Übergang in Verbindung mit einem relativ geringen prozentualen Verhältnis von normalleitenden zu supraleitenden Bandelekttronen auf. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Eigenschaften für niedrigdimensionale Supraleiter charakteristisch sind.

In Abbildung 44 ist die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von einem parallel zu den  $(\text{SN})_x$  Fasern angelegten Magnetfeld über der Temperatur grafisch dargestellt. Die Messun-

gen wurden über 20 Wiederholungen pro Messpunkt gemittelt. Auf Grund der geringen Probenmasse (ca. 40 mg) weisen die Messkurven ein relativ starkes Rauschen auf.

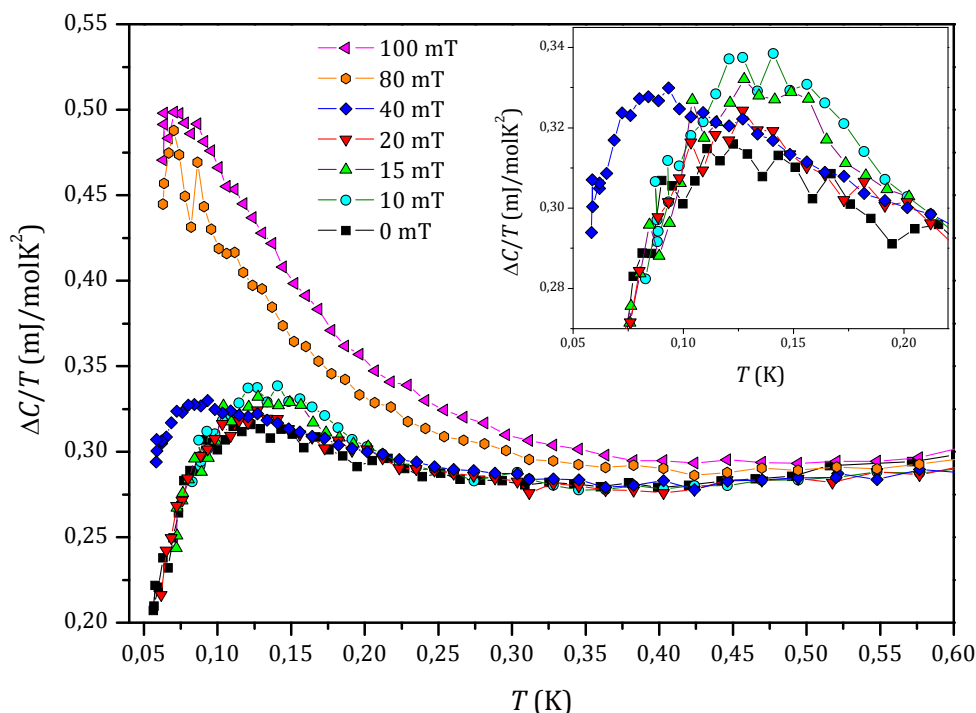


Abbildung 44: Elektronischer Anteil der spezifischen Wärme eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls (Ansatz 1) über der Temperatur zwischen 50 mK und 600 mK in Abhängigkeit von verschiedenen Magnetfeldern parallel zur Faserrichtung. Das Insert zeigt einen Aufriß des Temperaturbereiches von 50 mK bis 220 mK.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der supraleitende Übergang mit Anlegen eines Magnetfeldes von 10 mT stärker und deutlicher ausgeprägt vorliegt und das Peak-Maximum um wenige mK zu höheren Temperaturen schiebt. Mit der stufenweisen Erhöhung des Feldes auf 15 mT und 20 mT nimmt die Ausprägung wieder ab, wobei das Peak-Maximum bei einer weiteren Erhöhung des Magnetfeldes signifikant zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Die deutlichere Prägnanz des Kurvenverlaufes der 10 mT Messung deutet darauf hin, dass die Supraleitung beim Anlegen eines schwachen Magnetfeldes  $\leq 20$  mT in  $(\text{SN})_x$  Einkristallen insgesamt stärker ausgebildet vorliegt. Dies kann analog zu den elektrischen Widerstandsmessungen auf die Polarisierung der magnetischen Streuzentren an den Kettenenden und Kettenbrüchen in den SN-Fasern zurückgeführt werden.

Insgesamt ergibt sich so ein schlüssiges Gesamtbild der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von magnetischen Streuzentren bzw. Verunreinigungen in niederdimensionalen Supraleitern wie  $(\text{SN})_x$  oder  $\text{Sc}_3\text{CoC}_4$ . Durch Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen kann das Vorliegen von magnetischen Zentren nach Pauli in den Proben nachgewie-

sen werden. Diese können im elektrischen Widerstand als Kondo-Effekt in Form eines Widerstandsminimums beobachtet werden. Weiterhin führen diese paramagnetischen Zentren zu einem ungewöhnlichen Verhalten im  $B(T)$ -Phasendiagramm sowohl beim elektrischen Widerstand als auch in der spezifischen Wärme der Proben.

## 4 Synthesen und Abscheidungen von Polythiazyl

Auf Grund der in Kapitel 3.6.2 nachgewiesenen guten elektrischen Leitfähigkeit und der einfachen und günstigen Verfügbarkeit der Elemente Schwefel und Stickstoff stellt  $(\text{SN})_x$  ein äußerst vielversprechendes Material für viele technische Anwendungen dar. So wurde  $(\text{SN})_x$  bereits erfolgreich in Solarzellen [17, 18], Transistoren [19, 20], LEDs [21], Batterien [22, 23, 24] sowie als Elektrodenmaterial [25, 26] eingesetzt.

Der entscheidende Nachteil von  $(\text{SN})_x$ , welcher bisher den technologischen Durchbruch verhindert hat, ist die zeitaufwendige Synthese über die explosiven Zwischenstufen  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $\text{S}_2\text{N}_2$ . Die Exploration neuer Synthesewege, welche diesen Nachteil negieren oder zumindest stark mindern könnten, stellt deshalb eine zentrale Herausforderung in dieser Arbeit dar. Neben der Entwicklung neuer und Verbesserung bereits bekannter Synthesestrategien soll die Gasphasenabscheidung von  $(\text{SN})_x$ -Prekursoren, die aus verschiedenen Syntheserouten erhalten wurden, in Form dünner Schichten weiterentwickelt werden, um so einen sicheren, kostengünstigen und großtechnisch umsetzbaren Einsatz von  $(\text{SN})_x$  zu ermöglichen.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den verschiedenen durchgeführten Synthesen für  $(\text{SN})_x$ , sowie der Gasphasenabscheidung der erhaltenen Produkte. Einige darin vorgestellte Ergebnisse wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit, welche von mir betreut wurde, gewonnen [174].

### 4.1 Verschiedene Synthesemethoden

Neben der klassischen Syntheseroute von  $(\text{SN})_x$  durch das thermische Cracken von  $\text{S}_4\text{N}_4$  über Ag-Wolle wurden noch drei alternative Synthesemethoden untersucht und miteinander hinsichtlich Durchführungsdauer, Reinheit, synthetischem Aufwand, Form des erhaltenen Produktes und Wirtschaftlichkeit verglichen.

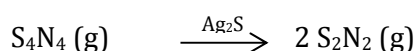
Zur besseren Lesbarkeit und Übersichtlichkeit werden die Synthesen folgendermaßen benannt:

- Synthese via Festkörperpolymerisation von  $\text{S}_2\text{N}_2$ : "EK-Synthese"
- Synthese via Reduktion von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ : "Azid-Synthese"
- Synthese via Hydrolyse von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ : "Hydrolyse-Synthese"
- Synthese via elektrochemische Umsetzung von  $\text{S}_5\text{N}_5$ -Salzen: "EC-Synthese"



### 4.1.1 *Synthese via Festkörperpolymerisation von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>*

Die am besten untersuchte (SN)<sub>x</sub>-Synthese stellt die Festkörperpolymerisation von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> dar [93, 86, 134]. Das Edukt S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> kann dabei thermisch entweder über Kupferwolle, Silberwolle, Quarzwolle oder mit Kupfer oder Silber beschichteter Quarzwolle gecrackt werden [86]. Dabei erwies sich Silberwolle als bestes Material, da sie zusätzlich überschüssigen Schwefel bindet, der sich aus der Spaltung von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> bilden kann. Dies verringert die Bildung und Anreicherung von Verunreinigungen im finalen Produkt. Bei der Reaktion von Schwefel mit der eingesetzten Silberwolle entsteht Ag<sub>2</sub>S, welches zusätzlich als Katalysator [134] für das thermische Cracken von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> fungiert.



Die Generierung von N<sub>2</sub> konnte anhand eines schwachen Druckanstieges von 2 x 10<sup>-6</sup> mbar auf 8 x 10<sup>-6</sup> mbar beobachtet werden. Ein möglichst niedriger Druck < 10<sup>-5</sup> mbar ist für die Durchführung der Reaktion essentiell wichtig, da ein höherer Druck die vermehrte Bildung von S<sub>4</sub>N<sub>2</sub> fördert [93].

Die Reaktions- und anschließende Polymerisationsdauer von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu (SN)<sub>x</sub> betrug insgesamt ca. 4 Wochen (ausgehend von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) und lag damit deutlich höher als bei den anderen Syntheserouten. Zudem musste auf Grund der potentiellen Explosivität [175] von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> sehr vorsichtig gearbeitet und auf spezielle Sicherheitsvorkehrungen geachtet werden. Neben dem Tragen von Schutzausrüstung aus Kevlar verstärktem Gewebe an Händen und Unterarmen, wurde während der Synthese auf Gehörschutz, ein Splitterschild und einen Vollgesichtsschutz zurückgegriffen. Aus demselben Grund wurde auf den Einsatz von Metallspateln verzichtet und beim Mörsern von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> in einem Achat-Mörser wurden immer nur kleine Mengen < 10 mg gleichzeitig verarbeitet.

Die Festkörperpolymerisation von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> stellt die einzige Synthese dar, mit Hilfe derer teils wenige Millimeter große, hoch reine Einkristalle von (SN)<sub>x</sub> gewonnen werden konnten. Eine gezielte Steuerung des Kristallwachstums oder der Größe der Kristalle war nur über die Temperatur während der Polymerisation möglich. Ein Versuch, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> durchgängig bei 0 °C anstatt bei Raumtemperatur zu polymerisieren lieferte deutlich kleinere Kristalle < 0,5 mm. Diese waren zu klein, um daran Messungen von physikalischen Eigenschaften wie z.B. elektrischem Widerstand durchzuführen. Alle (SN)<sub>x</sub> Kristalle hatten eine gold-bronzene Farbe und unter dem Lichtmikroskop ließen sich, wie in Abbildung 45 dargestellt, gut die einzelnen (SN)<sub>x</sub>-Faserbündel erkennen.

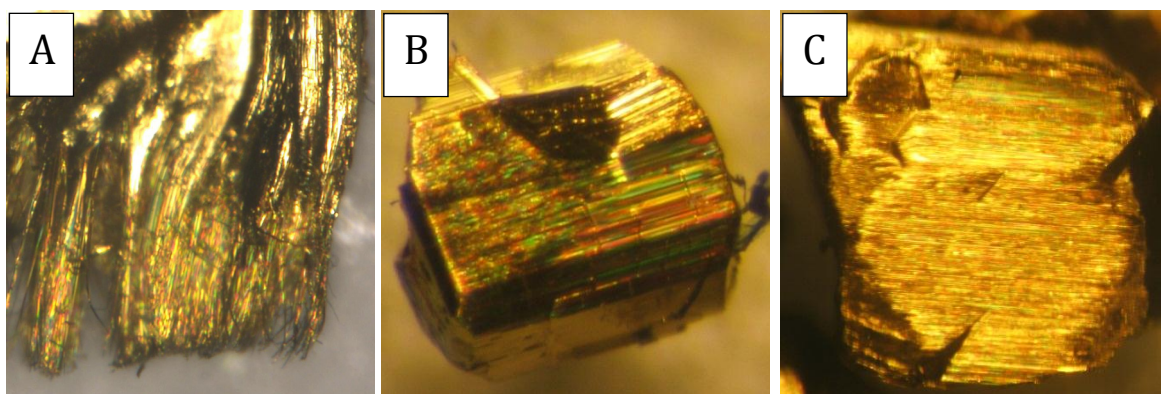


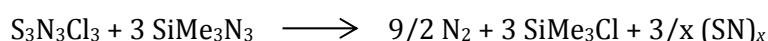
Abbildung 45: Lichtmikroskopische Aufnahmen von (SN)<sub>x</sub>-Einkristallen. A: 500 x Vergrößerung im Außenbereich eines in einem Mörser geringfügig gepressten Kristalls; B und C: Einkristalle mit ca. 1 mm Kantenlänge.

Die elementaranalytischen Untersuchungen bewiesen ein nahezu perfektes S:N-Verhältnis von 1:1 ohne nachweisbare Verunreinigungen. Die Literatur gibt teilweise Werte für Verunreinigungen in einer Größenordnung von 4 bis 5 Atomprozent an [93]. Die Ausbeute der Reaktion war mit ca. 31 % nicht besonders hoch. Bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften (z.B. der elektrischen Leitfähigkeit) oder bei der chemischen Gasphasenabscheidung ist das Produkt aus dieser Synthese den (SN)<sub>x</sub> Pulvern aus den anderen Synthesen deutlich überlegen. So ist die Abscheidung schneller und technisch einfacher möglich und die elektrische Leitfähigkeit der abgeschiedenen Schichten ist höher. Ein detaillierter Vergleich mit den anderen Synthesemethoden für (SN)<sub>x</sub> und ein Nachweis für die besseren physikalischen Eigenschaften erfolgt in Kapitel 4.3.

#### 4.1.2 *Synthese via Reduktion von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>*

Die Synthese von (SN)<sub>x</sub> Pulver durch die Reduktion von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> oder S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen untersucht [98, 100, 176]. Für einen Vergleich mit den anderen Syntheserouten für (SN)<sub>x</sub> wurden einige der beschriebenen Reaktionsbedingungen und Einwaagen getestet. Als am besten bezüglich Ausbeute und Reinheit des Produktes erwies sich die in Kapitel 6.9 beschriebene experimentelle Durchführung. Die Reaktions- und anschließende Extraktionsdauer betrug insgesamt ca. 6 Tage (ausgehend von den Ausgangsprodukten S, NH<sub>4</sub>Cl und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Kennett *et al.* geben für die Reaktion zwischen S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> folgende Reaktionsgleichung an [100]:



Das Produkt war nach der Synthese stark verunreinigt. Durch Röntgendiffraktionsstudien und IR-Spektroskopie-Messungen konnten hauptsächlich Verunreinigungen durch  $S_4N_4$  und  $NH_4Cl$  festgestellt werden. Für deren Extraktion wurde das Produkt entweder 10 - 15 mal in flüssigem  $SO_2$  oder zuerst mit Acetonitril und anschließend mit Benzol gewaschen. Das Waschen mit  $SO_2$  schien dabei effektiver zu sein, da bis auf 1,3 Gew% alle Verunreinigungen außer S und N extrahiert werden konnten. Allerdings war das S:N Verhältnis deutlich schlechter (1,2:1) als bei der Verwendung organischer Lösungsmittel. Beim Waschen mit Acetonitril und Benzol erhielt man ein Produkt mit einem fast perfekten S:N Verhältnis von 1:1, aber es verblieben ca. 4,5 Gew% Verunreinigungen (wahrscheinlich in Form von Sauerstoff und Chlor) im Produkt. Sauerstoff und Chlor konnten mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau der Elementaranalytik nicht bestimmt werden.

Es wurde auch versucht, die Verunreinigungen mit Benzol ( $C_6H_6$ ) unter Rückfluss in einer Soxhletextraktionsapparatur für 48 h zu extrahieren, allerdings zersetzte sich das Produkt dabei komplett und es blieben nur wenige mg eines weißen Pulvers (Schwefel) übrig. Der Grund hierfür dürfte die erhöhte Temperatur des Lösungsmittels sein. Die Thermolabilität von  $(SN)_x$  Pulver aus der Azid-Synthese wurde offenbar bereits durch Banister *et al.* [98] beobachtet, welcher für die Extraktion von Verunreinigungen neben dem Einsatz von Lösungsmitteln mit einem niedrigen Siedepunkt wie Benzol einen Temperaturbereich von 0-15 °C als geeignet beschreibt.

Die Ausbeuten der Synthese waren mit bis zu 49 % (bezogen auf den Stickstoff in  $S_3N_3Cl_3$ ) relativ hoch.

Ein großer Nachteil dieser Synthese ist die hohe Photosensitivität des erhaltenen Produktes, welche auch in [98] beschrieben wird. Die Synthese, Extraktion, Lagerung und auch die weiteren Schritte wie physikalische Messungen oder die Gasphasenabscheidung mussten neben dem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit auch unter dem Ausschluss von direkter Lichteinwirkung stattfinden. Dies wurde durch die Verwendung von Aluminiumfolie erreicht. Die Photosensitivität des Produktes konnte deutlich bei Röntgendiffraktionsmessungen und der Gasphasenabscheidung beobachtet werden. Ein Verlust der Photosensitivität durch Lagerung für mehrere Tage in Dunkelheit, wie in [98] beschrieben, konnte in dieser Arbeit nicht verifiziert werden. Auch eine Lagerung für 2 Monate in Dunkelheit in einer Argon-Schutzgasbox ließ diese Eigenschaft des Produktes nicht signifikant abnehmen.

Ein detaillierter Vergleich mit den anderen Synthesemethoden für  $(SN)_x$  erfolgt in Kapitel 4.3.

#### 4.1.3 *Hydrolyse von $S_3N_3Cl_3$ in $H_2O$*

Als weiterer sehr schneller und einfacher Zugang zu  $(SN)_x$  hat sich die hydrolytische Zersetzung von  $S_3N_3Cl_3$  in  $H_2O$  erwiesen. Sie liefert  $(SN)_x$  in ausreichender Reinheit, einer relativ hohen Ausbeute von ca. 35 %, bei einer sehr kurzen Reaktions- und Extraktionsdauer von insgesamt ca. 3 Tagen (ausgehend von den Ausgangsprodukten S,  $NH_4Cl$  und  $S_2Cl_2$ ) und bei relativ geringen Kosten.

Die ersten Hinweise auf eine Reaktivität von  $S_3N_3Cl_3$  in Gegenwart von Feuchtigkeit wurden schon 1931 durch Meuwesen [177] beobachtet. Er beschreibt eine heftige Reaktion von  $S_3N_3Cl_3$  mit Wasser oder Lauge, bei der es neben der Schwarzfärbung der Lösung zu einer Rauchentwicklung kommt.

Spätere Untersuchungen des Reaktionsmechanismus sowie der entstehenden Produkte und Nebenprodukte durch Reuschel [178], Meuwesen [179] und Schröder [120] ergaben, dass die Hydrolyse zur Ausbildung von schwarzen Flocken bzw. eines braunen Feststoffes führt, welcher als Diamid der Thioschwefelsäure ( $H_4N_2S_2O$ ) identifiziert wurde. Zusätzlich konnten Sulfit, Sulfat, Thiosulfat und Trithionat nachgewiesen werden. Eine Zusammenfassung der bis 1963 erzielten Ergebnisse inklusive einer chemischen Interpretation liefern Glemser *et al.* [180].

Erst 1983 veröffentlichte Bruchhaus [99] eine Arbeit, welche nahelegt, dass es sich bei dem erhaltenen schwarzen Pulver hauptsächlich um  $(SN)_x$  handelt. Bruchhaus erklärt die Bildung von  $(SN)_x$  als Resultat der intermediären Bildung von Sulfit und Thiosulfat, welche  $S_3N_3Cl_3$  als genügend starke Reduktionsmittel über die Zwischenstufe  $(S_5N_5)^+$  zu  $(SN)_x$  reduzieren. Diese Synthesemöglichkeit für  $(SN)_x$ , welche neben der von Bruchhaus veröffentlichten Dissertationsschrift in keiner weiteren Literaturquelle auftaucht, wurde in dieser Arbeit bestätigt und durch zusätzliche Untersuchungen ausgearbeitet und optimiert.

Das Produkt bestand aus einem in Reflexion metallisch schimmernden schwarzen Pulver. Unter dem Lichtmikroskop konnten neben kleinen gold-bronze schimmernden Körnchen auch einige wenige mm lange gold-bronzene „Fäden“ beobachtet werden.

Die genauen Mengen und Reaktionsbedingungen haben einen großen Einfluss auf die Ausbeute und Reinheit des Produktes. So führt eine zu geringe Konzentration an  $S_3N_3Cl_3$  in Wasser (7,0 g  $S_3N_3Cl_3$  auf 500 ml  $H_2O \triangleq 14$  mg  $S_3N_3Cl_3$ /ml  $H_2O$ ) auf Grund der zu geringen Konzentration an entstehendem Sulfit und Thiosulfat zu sehr geringen Ausbeuten (6,6 %) von  $(SN)_x$ . Eine Erhöhung der Konzentration auf 3,0 g  $S_3N_3Cl_3$  in 50 ml Wasser ( $\triangleq 60$  mg  $S_3N_3Cl_3$ /ml  $H_2O$ ) erhöhte die Ausbeute auf 18,5 %. Als ideales Wasser zu  $S_3N_3Cl_3$  Verhältnis

erwiesen sich mit einer Ausbeute von 34,4 % 3,5 g  $S_3N_3Cl_3$  auf 30 ml Wasser ( $\triangleq$  117 mg  $S_3N_3Cl_3$ /ml  $H_2O$ ). Eine zu hohe Konzentration (2,0 g  $S_3N_3Cl_3$  auf 5 ml  $H_2O$   $\triangleq$  400 mg  $S_3N_3Cl_3$ /ml  $H_2O$ ) führte zu einer sehr heftigen exothermen Reaktion, bei welcher neben starker Rauchbildung nur eine sehr geringe Menge (5 mg) eines braunen Pulvers zurückblieb. Der Versuch, die Ausbeute durch Zugabe von  $Na_2S_2O_3$  in die Reaktionslösung zu erhöhen, brachte keine Verbesserung der Ausbeute mit sich. Dies widerspricht dem von Bruchhaus postulierten Reaktionsmechanismus [99]. Das insgesamt beste erhaltene Schwefel-Stickstoff-Verhältnis betrug bei optimalen Reaktionsbedingungen 1,11:1. Dieses konnte auch durch noch exzessiveres Waschen mit Aceton, Methylenchlorid, Benzol und  $SO_2$  nicht weiter verbessert werden, was den Schluss nahelegt, dass die vor allem vorhandenen Sauerstoff- und Chlorverunreinigungen (ca. 3 Gew.%) fest im Produkt gebunden sind. Einen Hinweis darauf, dass die Verunreinigungen auf gebundenen Sauerstoff zurückzuführen sind, liefern Pulverdiffraktionsmessungen, welche in Kapitel 4.3.1 gezeigt und diskutiert werden. Anhand dieser Untersuchungen konnte eine Verunreinigung durch  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  nachgewiesen werden.

Beim Waschen des Rohproduktes erwies sich die Extraktion der nicht näher spezifizierbaren Verunreinigungen durch flüssiges  $SO_2$  im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln als deutlich überlegen. Der Einsatz von Methylenchlorid in einer Soxhletextraktionsapparatur führte auf Grund der erhöhten Temperatur des Lösungsmittels (ca. 50 °C) zu einer schleichenden Zersetzung des Produktes, was anhand der immer stärker rot gefärbten Waschlösung ersichtlich war. Beim Einsatz von  $SO_2$  wurde durchgehend bei einer Temperatur < 25 °C gearbeitet, was die Ausbeute (34,4 % statt 17,4 %) bei einer ähnlich guten Waschleistung stark erhöhte. Diese Thermolabilität wurde bereits in pulverförmigem  $(SN)_x$  aus der Reduktion von  $S_3N_3Cl_3$  mit  $Me_3SiN_3$  beobachtet.

Das gewaschene Produkt erwies sich als sehr hygroskopisch, was sowohl bei den durchgeführten Elementaranalysen wie den Pulverdiffraktionsstudien beobachtet werden konnte. Trotz der Präparation zwischen zwei mit Fett abgedichteten Mylarfolien, konnte hier bereits nach wenigen Stunden das Auftreten von stark kristallinen Reflexen auf Grund von Zersetzungsreaktionen im Produkt beobachtet werden. Das Pulverdiffraktogramm dieses Zersetzungsproduktes oder Produktgemisches wird in Kapitel 6.8 gezeigt, eine Stoffidentifikation gelang jedoch nicht. Bei keiner der hergestellten Proben konnte eine dem Produkt aus Kapitel 4.1.2 entsprechende Photosensitivität festgestellt werden. Das Produkt konnte unter Schutzgas, bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über mehrere Monate ohne jegliche Anzeichen von Zersetzung aufbewahrt werden. Ein Vergleich mit den anderen Synthesemethoden für  $(SN)_x$  erfolgt in Kapitel 4.3.

#### 4.1.4 *Elektrochemische Synthesen*

Neben den „klassischen“ chemischen Synthesen kann  $(\text{SN})_x$  auch durch elektrochemische Methoden gewonnen werden. Hierfür wurde die Umsetzung verschiedener S-N-Verbindungen, z.B.  $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$ ,  $\text{S}_5\text{N}_5\text{FeCl}_4$ ,  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$ ,  $\text{S}_5\text{N}_5\text{BF}_4$  oder  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AsF}_6$ , in unterschiedlichen Elektrolytsystemen untersucht [92, 102, 103, 181]. Gegenüber „herkömmlichen“ Synthesestrategien besitzt die präparative Elektrochemie einen entscheidenden Vorteil. Zum einen kann durch eine exakte und gut steuerbare Potentialkontrolle zwischen den Elektroden eine gezielte Umsetzung der Edukte erreicht werden, zum anderen ist keine Zugabe von Reduktions- oder Oxidationsmitteln notwendig. Dies vermindert Verunreinigungen und unerwünschte Nebenreaktionen.

Gerade bei der Chemie der cyclischen S-N-Verbindungen, in welcher die Aufspaltung der verschiedenen Ringsysteme eine außerordentliche Rolle spielt, da die durch die Ringspaltung entstehenden Bruchstücke eine Vielzahl von Nebenprodukten bilden können, kann so direkt ein sauberes Produkt bei guter Ausbeute erhalten werden [99].

Für die elektrochemische Synthese von  $(\text{SN})_x$  zwischen 2 Platinelektroden kamen folgende Elektrolytsysteme zum Einsatz:

-  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$

-  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

-  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  0,1 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$

Als beste Elektrolytlösung erwies sich das System aus Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat/Acetonitril (Ausbeuten bis 30 %). Ein Vergleich der Ausbeutewerte mit [102] ist nicht möglich, da dort keine Aussagen bezüglich der Ausbeute getroffen werden. Die anderen beiden Systeme ergaben deutlich niedrigere Ausbeuten (ca. 10 %) an  $(\text{SN})_x$ . Auch die Synthese über die Elektrolyse von  $\text{S}_5\text{N}_5\text{SbF}_6$  unter analogen Bedingungen lieferte keine höheren Werte (7 %).

Das Produkt wuchs an den Elektroden in Form einer dünnen Schicht, welche an der Außenseite mit schwarzem, metallisch glänzendem mikrokristallinem  $(\text{SN})_x$ -Pulver überzogen war. Auf der der Elektrode zugewandten Seite war das Produkt gold-bronze farben und wies eine faserartige Struktur ähnlich den Einkristallen von  $(\text{SN})_x$  auf. Diese ist in Abbildung 46 ersichtlich.

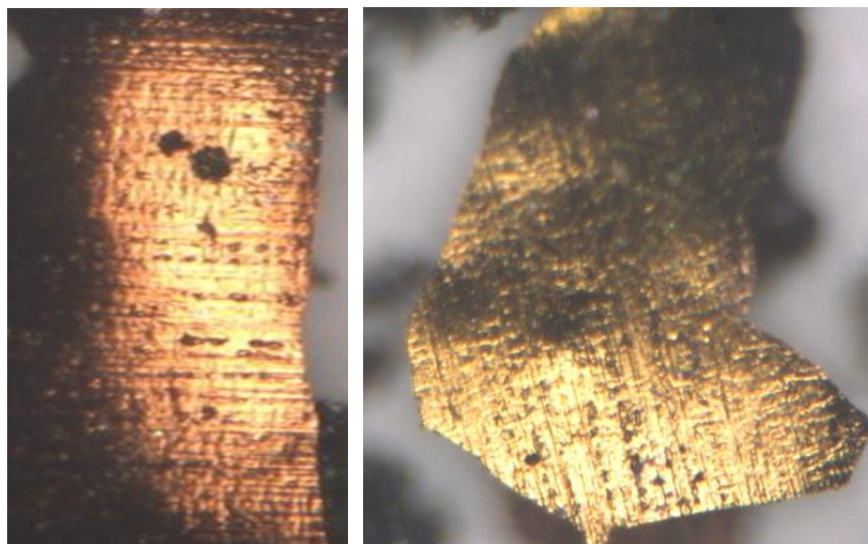


Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahme einer auf einer Platinelektrode elektrochemisch abgeschiedenen  $(\text{SN})_x$ -Schicht.

Insgesamt zeigten alle elektrochemisch synthetisierten  $(\text{SN})_x$ -Proben ein quasi perfektes S:N-Verhältnis von 1:0,99. Das einzig nachweisbare Nebenprodukt bildete  $\text{S}_4\text{N}_4$ , welches durch Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  entfernt werden konnte. Der Nachweis von  $\text{S}_4\text{N}_4$  erfolgte mit Hilfe der Pulverdiffraktion mit Röntgenstrahlung. Die extrahierte Menge an  $\text{S}_4\text{N}_4$  wurde gravimetrisch zu maximal 5 % bestimmt. Berichte in [102], wonach es sich bei dem erhaltenen Produkt um  $\{[\text{SN}]_{50}\text{AsF}_6\}_x$  handeln soll, konnten nicht bestätigt werden. So konnten weder durch ICP-OES- noch durch REM-EDX-Studien Spuren von Arsen in den Proben nachgewiesen werden.

Es konnte festgestellt werden, dass die Ausbeute an  $(\text{SN})_x$  direkt mit der Fläche der Arbeitselektrode zusammenhängt. So konnte diese bei der Verwendung größerer Elektroden kontinuierlich gesteigert werden (siehe Kapitel 6.10.3). Eine Erklärung hierfür liefert die größere aktive Oberfläche. Mit Anwachsen der Beschichtung nimmt die Leitfähigkeit der Elektrodenoberfläche auf Grund der immer geringer werdenden Kristallinität der wachsenden  $(\text{SN})_x$ -Schicht kontinuierlich ab, was die weitere Anlagerung von  $(\text{SN})_x$  erschwert, die schließlich ganz zum Erliegen kommt.

Zur genaueren Analyse der Beschichtung hinsichtlich Kristallinität und Oberflächenbeschaffenheit wurde diese mit Hilfe eines REM untersucht. Das Fehlen von Aufladungseffekten bei den Untersuchungen deutete auf eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit der Probe hin. Die erhaltenen Aufnahmen zeigt Abbildung 47.

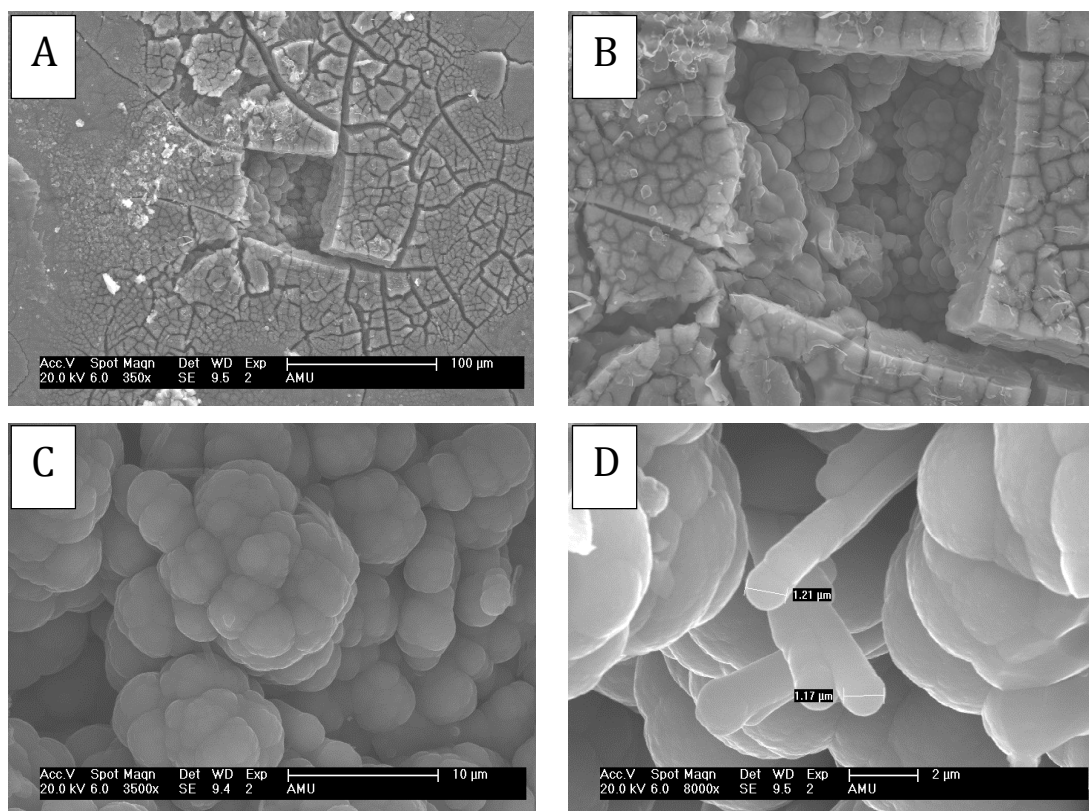


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von elektrochemisch synthetisiertem  $(\text{SN})_x$  bei verschiedenen Vergrößerungen: A) 350 x Vergrößerungen; B) 800 x Vergrößerung; C) 3500 x Vergrößerung, die geringe Kristallinität der Probe ist gut zu erkennen; D) 8000 x Vergrößerung, Zu erkennen sind mehrere  $(\text{SN})_x$ -Fasern mit etwas höherer Kristallinität. Der Faserdurchmesser beträgt ca. 1,2  $\mu\text{m}$ .

Abbildung 47 zeigt die geringe Kristallinität und die hohe Sprödigkeit der elektrochemisch abgeschiedenen  $(\text{SN})_x$ -Schichten. Die Oberfläche der Schichten ist von unzähligen Mikrorissen durchzogen. Die Fäden und knollenartigen Strukturen zeigen keine scharfen Kanten, sondern besitzen weiche und abgerundete Konturen. Die Durchmesser der knollenartigen Strukturen bewegen sich im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  bis zu 10  $\mu\text{m}$ . Dies stimmt gut mit den in der Literatur veröffentlichten Werten überein [182].

Ein Nachteil der Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  auf Platinelektroden sind die schlechten Nutzungsmöglichkeiten im Hinblick auf Anwendungen wie z.B. der Verwendung als Elektrodenmaterial. Hier wäre ein transparentes Substrat für die Abscheidung deutlich geeigneter. Aus diesem Grund wurde erstmals die elektrochemische Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  auf einem mit 100 nm ITO beschichteten Glassubstrat untersucht.

Die Abscheidung lief, wie in Kapitel 6.10.3 beschrieben, analog zur Abscheidung auf Platinelektroden. Die Ausbeute war mit 9 % allerdings deutlich geringer. Es konnte eine relativ homogene im reflektierten Licht gold-bronze glänzende und im Durchlicht bläulich schim-



mernde Schicht von  $(\text{SN})_x$  auf dem Substrat abgeschieden werden. Diese besaß allerdings eine nur mäßige Haftung auf der ITO-Oberfläche. So platzten größere Bereiche beim Waschen mit Acetonitril/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und dem anschließenden Trocknen ab. Die Schicht und die abgeplatzten Bereiche zeigt Abbildung 48.



Abbildung 48: Foto eines elektrochemisch mit  $(\text{SN})_x$  beschichteten Substrates. Das Substrat war mit 100 nm ITO beschichtet.

Die Dicke der Schicht wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops zu ca. 0,05 mm bestimmt. Ein Grund für die schlechte Haftung von  $(\text{SN})_x$  auf ITO könnte der relative große Unterschied der jeweiligen Gitterparameter sein. Diese sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Parameter	ITO	$(\text{SN})_x$	Abweichung
<b>Raumgruppe</b>	<i>I a-3</i>	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>	
<b><i>a</i></b>	10,131 Å	4,153 Å	41 %
<b><i>b</i></b>	10,131 Å	4,439 Å	44 %
<b><i>c</i></b>	10,131 Å	7,637 Å	75 %
<b><i>α</i></b>	90 °	90 °	0 %
<b><i>β</i></b>	90 °	109,7 °	22 %
<b><i>γ</i></b>	90 °	90 °	0 %

Tabelle 10: Strukturdaten von ITO [183] und  $(\text{SN})_x$  [94] und Abweichung zwischen den Strukturparametern.

An der abgeschiedenen  $(\text{SN})_x$ -Schicht wurden per 4-Punkt-Methode Widerstandsmessungen von 300 K bis 2 K durchgeführt. Diese zeigten einen halbleitenden Widerstandsverlauf bei

einem spezifischen Widerstand von 170  $\Omega\text{cm}$  bei Raumtemperatur. Das halbleitende Verhalten ist zwar typisch für nicht einkristalline  $(\text{SN})_x$  Proben oder in dünnen Schichten abgeschiedenes  $(\text{SN})_x$ , allerdings ist der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur deutlich höher als der spezifische Widerstand der durch CVD-Prozesse abgeschiedenen Schichten von 0,5  $\Omega\text{cm}$  [98]. Der erhöhte Widerstand lässt sich zum einen auf die in Abbildung 47 gezeigten Mikrorisse und die geringe Kristallinität der Schichten zurückführen, welche auch in den auf ITO abgeschiedenen Schichten per REM nachgewiesen werden konnten. Zum anderen konnten in den elektrochemisch synthetisierten Proben vor dem Extrahieren mit Hilfe von Pulverdiffraktionsstudien und durch IR-spektroskopische Messungen Spuren von  $\text{S}_4\text{N}_4$  nachgewiesen werden, welche nach dem Extrahieren kleine Löcher in den Schichten zurücklassen.

Die eigentliche Durchführung der elektrochemischen Synthese dauert nur wenige Stunden. Allerdings benötigt die Synthese der Vorstufen ca. 7 Tage und ist auf Grund der benötigten, relativ teuren Chemikalien kostspielig.

Auf der anderen Seite erhält man, abgesehen von der ursprünglichen Syntheseroute, das sauberste Produkt bei einer guten Ausbeute von 30 %. Elektrochemisch lassen sich keine Einkristalle von  $(\text{SN})_x$  gewinnen. Die auf Platin oder ITO abgeschiedenen Schichten eignen sich nicht direkt für elektrische Anwendungen. Auch hier muss das Produkt vor einer möglichen Anwendung erst über einen CVD-Prozess auf einem Substrat abgeschieden werden.

## 4.2 Gasphasenabscheidung von $(\text{SN})_x$

Für die Abscheidungsversuche der verschiedenen  $(\text{SN})_x$  Proben kamen drei Anlagen bzw. Gerätaufbauten zum Einsatz. Zum einen wurde eine kommerziell erhältliche Aufdampfanlage der Firma LEYBOLD-HERAEUS genutzt, zum anderen zwei unterschiedliche Glasgerätaufbauten.

### 4.2.1 *Abscheidung von $(\text{SN})_x$ in einer Hochvakuumbedampfungsanlage*

Die experimentellen Details der Abscheidungsversuche sind in Kapitel 6.11.1 beschrieben. Bei keinem der durchgeführten Abscheidungsansätze konnte eine Beschichtung der Glassubstrate oder ITO beschichteten Substrate erreicht werden.

Hierfür gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Zum einen wäre es möglich, dass der lokale Gasdruck im Bereich der Substrate auf Grund des großen Volumens (ca. 10 l) der Aufdampf-

kammer zu niedrig war, um die Polymerisation der entstehenden Gasspezies  $(\text{SN})_2$ ,  $(\text{SN})_3$  und  $(\text{SN})_4$  [184, 185] zu  $(\text{SN})_x$  einzuleiten. Dies würde allerdings nicht schlüssig erklären, wieso sämtliche Metalloberflächen innerhalb der Vakuumkammer beschichtet wurden. Offensichtlich spielt hier eine schlichte Kühlung des zu beschichtenden Substrates nicht die entscheidende Rolle.

Der nächste Ansatz war die Verwendung reaktiverer Substratoberflächen. Hierzu wurden sowohl unbehandeltes mit ITO beschichtetes Glas als auch für 15 min im Argonplasma geätztes Glas und im Argonplasma geätztes mit ITO beschichtetes Glas verwendet. Beim Plasmaätzen wird die Oberfläche eines Substrates hinsichtlich Reaktivität und Benetzbarkeit (Hydrophilie) durch die Bildung von Hydroxid-Endgruppen verbessert, was die Gasphasenabscheidung reaktiver Spezies verbessert. Auch diese Versuche waren nicht erfolgreich und es kam nur zu einer Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  an den Metalloberflächen der Vakuumkammer.

Offensichtlich ist die Anwesenheit der Metalloberfläche innerhalb der Verdampfungskammer der entscheidende Störfaktor. Vielleicht ist schlicht der „Haftungskoeffizient“ [186], welcher definiert ist als das Verhältnis der in einer Schicht eingebauten Moleküle zur Gesamtheit der auf dem Substrat auftreffenden Moleküle, von Glas sehr viel geringer als der der Metalloberfläche. Viel wahrscheinlicher jedoch ist, dass es sich um eine chemische Ursache handelt. So kann eine hohe Affinität der  $(\text{SN})$ -Spezies zur vorliegenden Metalloberfläche vermutlich auf Grund einer katalytischen Reaktion an der Metalloberfläche vermutet werden. Es sind bereits eine Vielzahl von direkten Reaktionen zwischen Metallen (z.B. Fe, Al, Ag) und S-N Verbindungen bekannt [187, 188, 86]. Speziell die Reaktion zwischen  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Silber zu AgS [189] liefert hier einen klaren Hinweis.

Wenn man den Abscheidungsprozess von  $(\text{SN})_x$  nicht als Aufdampfprozess sondern als chemischen Gasphasenabscheidungsprozess (CVD) betrachtet, kann dies die Probleme der Abscheidung in einer metallenen Umgebung großen Volumens gut erklären. Die wenigen in der Literatur beschriebenen Gerätschaften für die Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  werden als „Glas-sublimatoren“ [190, 98] bezeichnet, es wird jedoch keine nähere Erklärung für die Verwendung von Glas oder gegen die Verwendung von metallischen Umgebungen genannt.

### 4.2.2 *Abscheidung von $(\text{SN})_x$ in einem Schlenkkolben*

Für die Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  wurde die in Kapitel 6.11.2 abgebildete Apparatur verwendet. Als Startmaterial kamen die pulvrigen  $(\text{SN})_x$ -Proben aus den Kapiteln 4.1.2, 4.1.3 und 4.1.4 zum Einsatz. Bei allen Durchläufen konnten dabei gold-bronze farbene, metallisch

glänzende Schichten auf dem Substrat abgeschieden werden. Diese wiesen jedoch unter dem Lichtmikroskop eine starke Inhomogenität in Form vieler verschieden-orientierter Domänen auf. Zudem waren auf der Oberfläche zahlreiche gelb-orange Kristalle zu erkennen. Diese kristallinen Strukturen konnten auch mit Hilfe von REM-Aufnahmen nachgewiesen werden, wie in Abbildung 49 zu erkennen ist.

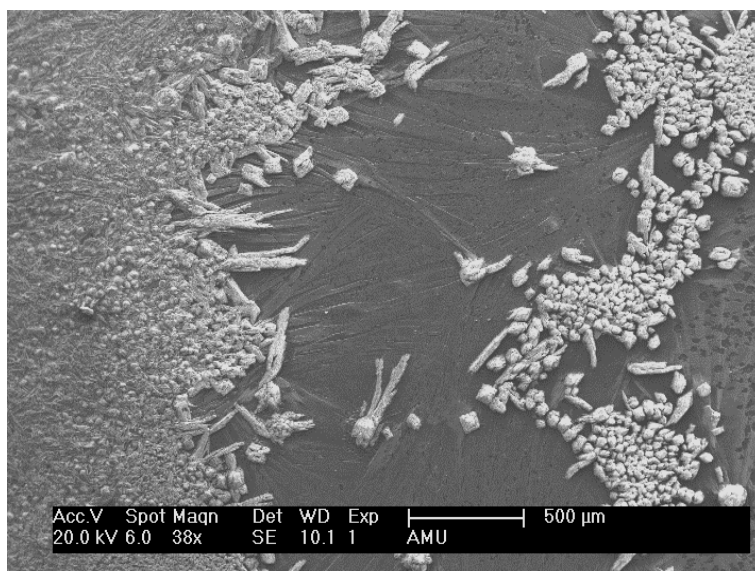


Abbildung 49: REM-Aufnahme einer (SN)<sub>x</sub>-Schicht bei 38-facher Vergrößerung. Die hellen, kristallinen Bereiche entsprechen Verunreinigungen (S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>).

2-Punkt-Widerstandsmessungen ergaben Widerstände im MΩ-Bereich. Die Schichten wurden mit Hilfe eines Spatels vom Substrat entfernt und mit Hilfe von Pulver-XRD-Studien untersucht. Dabei konnten in allen Schichten Verunreinigungen durch S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> festgestellt werden. Diese konnten durch Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> komplett entfernt werden. Daraus resultieren Leerstellen innerhalb der Schichten, welche wiederum einen sehr hohen elektrischen Widerstand im MΩ-Bereich bedingen.

Als Grund für die schlechten Resultate bei der Abscheidung von (SN)<sub>x</sub> in einem Schlenkkolben kann die schlechte Vakuumkontrolle in diesem Aufbau angeführt werden. Gerade in Hochvakuumssystemen stellen Durchlässe mit geringem Vakuumquerschnitt ein Problem dar. So war der an der Pumpe gemessene Druck zwar durchgehend < 10<sup>-5</sup> mbar, allerdings dürfte der tatsächlich im Kolben vorliegende Druck um einiges höher sein. Der am Kolben angebrachte Hahn mit einem Vakuumquerschnitt von nur 1 mm und der daran angeschlossene Schlauch zur Verbindung mit der Schlenk-Apparatur wirkten in diesem Fall wie eine Drossel, was zu einem Anstieg des Druckes innerhalb des Kolbens und damit zur partiellen Zersetzung von (SN)<sub>x</sub> zu S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> führte. Das Konzept der chemischen Gasphasenabscheidung in

einem Schlenkkolben ist auf Grund des Anschlusses über Schläuche und der damit verbundenen schlechten Vakuumkontrolle somit schlecht für die Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  geeignet, weshalb im weiteren Verlauf eine spezielle Glasapparatur zum Einsatz kam.

### 4.2.3 *Abscheidung von $(\text{SN})_x$ in einer CVD-Glasapparatur*

Die experimentellen Details der CVD-Experimente an  $(\text{SN})_x$  sind in Kapitel 6.11.3 beschrieben. Die homogensten Schichten beim geringsten Materialeinsatz konnten durch das Verdampfen von einkristallinen Proben gewonnen werden. Hier mussten für die Abscheidung einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Schicht auf einer Fläche von ca. 8  $\text{cm}^2$  nur 30 mg  $(\text{SN})_x$  eingesetzt werden. Für die Erzielung einer entsprechenden Schichtdicke durch das Verdampfen der polykristallinen Pulverproben wurden dagegen mind. 150 mg benötigt. Dabei verblieben nach Ende des Vorgangs ca. 50 % des eingesetzten Materials in Form eines weißen Pulvers (hauptsächlich Schwefel) in der Verdampfungskammer.

Während das Aufdampfen von  $(\text{SN})_x$  aus einkristallinem Edukt sehr schnell und einfach durchgeführt werden kann, sind die Verdampfungseigenschaften der verschiedenen Pulverproben deutlich schlechter: Die Pulveredukte aus der Azid-Synthese und der Elektrochemie zersetzen sich bei Temperaturen  $> 130\text{ }^\circ\text{C}$  und setzen auch unter guten Vakuumbedingungen  $< 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und bei sehr langsamem Aufheizen über die gesamte Prozesszeit kleine Mengen von  $\text{S}_4\text{N}_4$  frei. Hier muss sehr genau darauf geachtet werden, dass das Substrat bis zum Beginn der eigentlichen Beschichtung nicht bereits mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  verunreinigt wird. Zusätzlich wurde bei der Azid-Syntheseroute auf Grund der Photosensitivität der Produkte auf den bestmöglichen Ausschluss von Lichteinwirkung geachtet, da diese zu einer sichtbaren Zersetzung des  $(\text{SN})_x$ -Pulvers zu  $\text{S}_4\text{N}_4$  führt. Beim Verdampfen des Pulvers aus der Hydrolyse-Synthese wurde nach der Durchführung einer mehrstündigen Ausgasphase bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  kein weiteres  $\text{S}_4\text{N}_4$  nachgebildet, welches die abgeschiedenen Schichten verunreinigt hätte.

In den mit der CVD-Apparatur abgeschiedenen Schichten konnten mit Hilfe von IR-Spektroskopie- und Pulver-XRD-Studien keine Verunreinigungen durch  $\text{S}_4\text{N}_4$  nachgewiesen werden. Der entscheidende Vorteil der CVD-Glasapparatur gegenüber der Schlenkkonstruktion aus Kapitel 4.2.2 ist neben dem möglichen Verzicht auf Schläuche vor allem der durchgehend große Vakuumquerschnitt von mind. 1 cm. Dieser verhindert einen starken lokalen Anstieg des Druckes in der Verdampfungskammer und damit die Bildung von  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Verunreinigungen.

Die Dicke der abgeschiedenen (SN)<sub>x</sub>-Schichten wurde mit Hilfe eines REM gemessen. Dazu wurde das jeweilige Substrat in der Mitte geteilt und dieses senkrecht auf dem Probenhalter befestigt. Abbildung 50 zeigt eine REM-Aufnahme einer ca. 1 µm dicken (SN)<sub>x</sub>-Schicht. Diese Auswertemethode besitzt einen Fehler von ca. 30 %. Dieser wurde bei der Auswertung der physikalischen Messungen an den Schichten berücksichtigt.

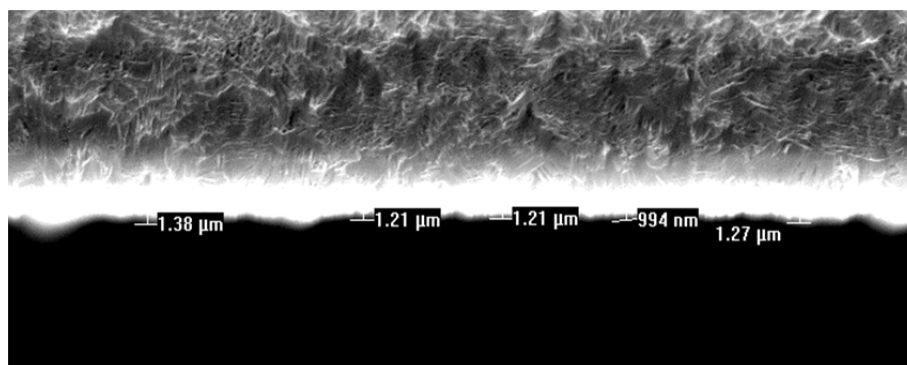


Abbildung 50: Schichtdickenbestimmung einer aufgedampften (SN)<sub>x</sub>-Schicht mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops bei 3500facher Vergrößerung. Die Dicke der hellen (SN)<sub>x</sub>-Schicht wurde direkt mit der Software des Gerätes ausgemessen.

Insgesamt ließ sich neben einkristallinem Produkt vor allem das pulvrige Material aus der Hydrolysereaktion von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>O am einfachsten und besten auf den Glassubstraten abscheiden. Ein Vergleich der Schichten hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, besonders des elektrischen Widerstandsverhaltens, erfolgt in Kapitel 4.3.

### 4.3 Vergleich der Syntheserouten

Zum Vergleich der Produkte der verschiedenen Synthesemethoden wurden diese röntgenographisch und IR-spektroskopisch analysiert. Zudem wurden die erhaltenen dünnen Schichten aus den Gasphasenabscheidungsexperimenten hinsichtlich ihrer spezifischen Widerstandsverlaufes untersucht und verglichen.

#### 4.3.1 *Pulver-XRD-Studien*

Für eine Bestimmung der Reinheit der synthetisierten Proben werden die erhaltenen Pulverdiffraktogramme mit Hilfe der in Tabelle 11 aufgeführten publizierten Daten verglichen und ausgewertet.

$hkl$	berechnete $d_{hkl}$ -Werte auf Basis der Struktur von Mikulski <i>et al.</i> [134]	$d_{hkl}$ -Werte Gandolfi- Experiment an $(\text{SN})_x$ - Einkristall	$d_{hkl}$ -Werte pulver- förmiges $(\text{SN})_x$ aus Azid-Synthese
	-	-	4,45 Å
1 0 0	3,91 Å	3,91 Å	} 3,77 Å
0 0 2	3,59 Å	3,59 Å	
-1 0 2	3,24 Å	3,23 Å	3,24 Å
1 1 0	2,93 Å	2,93 Å	} 2,87 Å
0 1 2	2,79 Å	2,80 Å	
1 0 2	2,29 Å	2,29 Å	2,30 Å
0 2 0	2,22 Å	2,22 Å	2,22 Å
0 2 1	2,12 Å	2,11 Å	2,14 Å
1 1 2	2,03 Å	2,03 Å	} 2,07 Å
-1 2 1	1,94 Å	1,94 Å	
-1 2 2	1,83 Å	1,83 Å	} 1,82 Å
-1 1 4	1,74 Å	1,73 Å	
-2 0 4	1,62 Å		1,63 Å
1 3 0	1,38 Å		1,38 Å

Tabelle 11: Übersicht der in der Literatur veröffentlichten  $d$ -Werte für  $(\text{SN})_x$ . Aufgeführt sind berechnete Werte, mit Hilfe eines Gandolfi-Experiments gewonnene Werte aus Einkristallmessungen und Werte für pulverförmiges  $(\text{SN})_x$  aus der Azid-Synthese [98].

Die Pulver-XRD-Studien an den erhaltenen pulverförmigen  $(\text{SN})_x$  Proben wurden mit einer Guinier-Kamera durchgeführt. Dabei fiel bei allen Produkten ihre geringe Stabilität gegenüber Hydrolyse an Luft auf. So konnte trotz der Abdichtung des Probenhalters mit Schliff fett die Ausbildung von kristallinen Fremdphasen wie  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit anhaltender Messdauer beobachtet werden. Zur Vermeidung dieses Phänomens wurden die Belichtungszeit mit 10 Minuten relativ niedrig gewählt und nur Diffraktogramme ohne Zersetzungsprodukte anschließend aufsummiert. Abbildung 51 zeigt eine Übersicht der erhaltenen Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Synthesemethoden. Diese werden einem Diffraktions-Pattern gegenüber gestellt, welches mit der Gandolfi-Methode an einem  $(\text{SN})_x$  Einkristall gewonnen wurde.

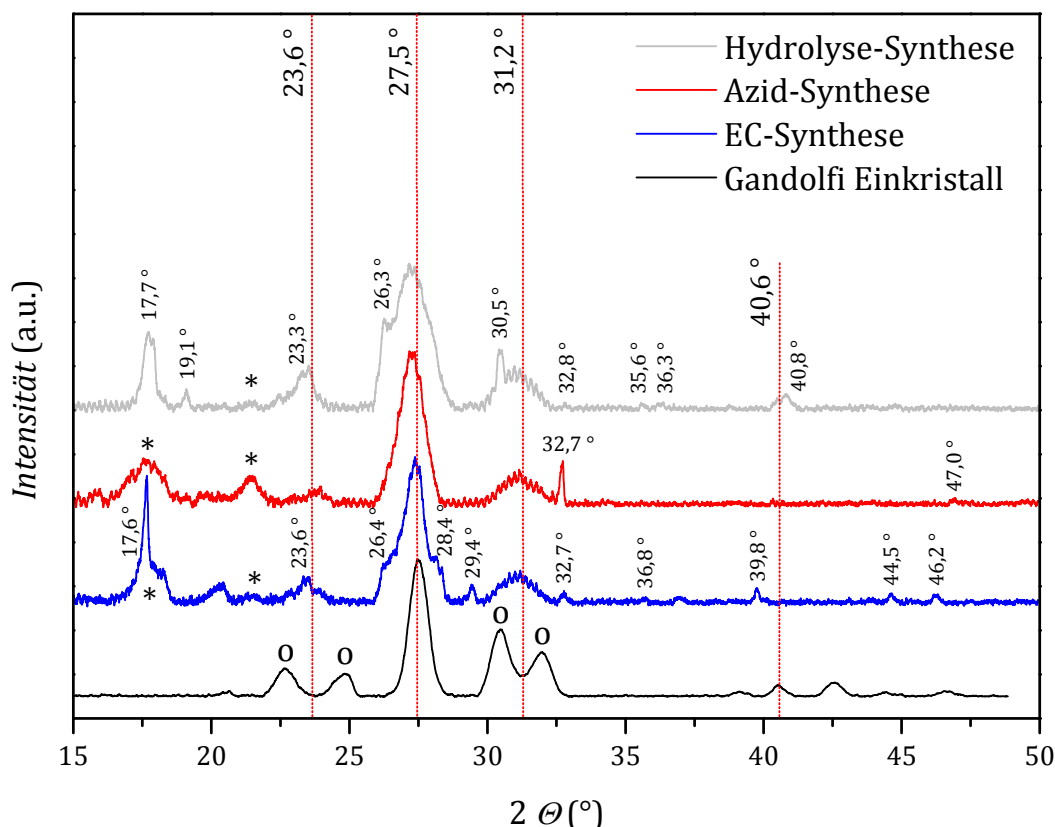


Abbildung 51: Pulverdiffraktogramme der verschiedenen  $(\text{SN})_x$  Synthesen und Gandolfi-Pattern eines  $(\text{SN})_x$  Einkristalls. Die für  $(\text{SN})_x$  charakteristischen Reflexpositionen mit den entsprechenden  $2\theta$ -Werten sind mit den gestrichelten Linien markiert. Die mit \* markierten Reflexe werden durch die verwendete Mylar-Folie verursacht. Eine Auflistung und Interpretation der angegebenen Reflexwerte erfolgt in Tabelle 12.

Die Diffraktogramme weisen eine hohe Linienbreite auf, was auf eine geringe Kristallinität und Fehlordnung der S-N-Ketten oder auf das Vorliegen zu kurzer S-N-Kettenlängen und damit zu kleiner kristalliner Bereiche der untersuchten Pulver hindeutet. Darüber hinaus stimmen die erhaltenen d-Werte gut mit den in der Literatur veröffentlichten Werten für einkristallines  $(\text{SN})_x$  [94] und pulverförmiges  $(\text{SN})_x$  [98, 103] überein. Von elektrochemisch synthetisiertem  $(\text{SN})_x$  existieren bislang keine publizierten Vergleichsdaten. Die in den Einkristallen beobachteten mit o markierten Reflexe fallen in den Pulverproben zu jeweils einem breiten Reflex zusammen. Dieses Verhalten wurde für Pulver aus der Azid-Synthese bereits berichtet [98]. Die Pulverdiffraktogramme weisen darüber hinaus noch einige zusätzliche Reflexe auf. Diese deuten auf Verunreinigungen in den Proben hin. Eine Benennung und Auswertung dieser Reflexe erfolgt in Tabelle 12. Die jeweiligen potentiellen Verunreinigungen wurden durch einen Abgleich mit Referenzdiffraktogrammen aus der *powder-diffraction-files(pdf)*-Datenbank ermittelt.



Probe	2 $\theta$ -Wert (Messung)	$d_{hkl}$ -Wert (Messung)	$d_{hkl}$ -Wert (Datenbank)	Identifikation der Ver- bindung / Nummer <i>pdf</i> - Datenbank
Azid- Synthese:	32,7 °	2,73 Å	2,72 Å	NH <sub>4</sub> Cl [72-2378]
	47,0 °	1,93 Å	1,93 Å	NH <sub>4</sub> Cl [72-2378]
Hydrolyse- Synthese:	17,7 °	4,99 Å	4,94 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	19,1 °	4,64 Å	4,62 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	23,3 °	3,82 Å	3,81 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	26,3 °	3,38 Å	3,39 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	30,5 °	2,93 Å	2,92 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	32,8 °	2,74 Å	2,73 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	35,6 °	2,52 Å	2,53 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	36,6 °	2,47 Å	2,46 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
	40,8 °	2,21 Å	2,22 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [35-1500]
EC- Synthese:	17,6 °	5,03 Å	5,02 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	23,6 °	3,76 Å	3,76 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	26,4 °	3,37 Å	3,37 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	28,4 °	3,14 Å	3,14 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	29,4 °	3,03 Å	3,02 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	32,7 °	2,73 Å	2,74 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	36,8 °	2,44 Å	2,42 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	39,8 °	2,26 Å	2,23 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	44,5 °	2,03 Å	2,04 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]
	46,2 °	1,96 Å	1,98 Å	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [01-0241]

Tabelle 12: Aufstellung der zusätzlich in den Diffraktogrammen der (SN)<sub>x</sub> Pulversynthesen beobachteten Fremdreﬂexe und Zuordnung zu den jeweiligen Verunreinigungen. Zusätzlich ist die Nummer der Referenzmessung aus der *pdf*-Datenbank angegeben. Auf Grund der geringen Intensität der Messdaten wurden für die Referenzierung nur die intensitätsstärksten Reﬂexe der Referenzsubstanzen herangezogen.

Bei der Azid-Synthese liegen vermutlich auch nach dem Waschprozess noch geringe Mengen an NH<sub>4</sub>Cl als Verunreinigungen vor. Dies deckt sich mit den Beobachtungen in [98]. Die relativ scharfen Reﬂexe im Diffraktogramm der Produkte der Hydrolyse-Synthese weisen auf eine Verunreinigung mit Triammoniumhydrogendisulfat [191, 192] hin. Dieses konnte trotz intensiven Waschens mit H<sub>2</sub>O, Aceton, Methylenchlorid und Schwefeldioxid offensichtlich nicht restlos aus dem Produkt entfernt werden, da es vermutlich fest an Kettenenden und -

brüchen gebunden ist.  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  zersetzt sich beim Erhitzen auf 120 °C unter Bildung von Schwefeloxiden, Stickoxiden und Ammoniak [69]. Diese Zersetzungsprodukte führen bei der Abscheidung von dünnen  $(\text{SN})_x$ -Schichten eventuell zu Verunreinigungen in den Schichten, was die schlechtere Leitfähigkeit im Gegensatz zu den aus Einkristallen gewonnenen Beschichtungen erklären würde. Bei den Produkten der EC-Synthese findet sich ein deutlicher Hinweis auf eine Verunreinigung des Produktes mit Ammoniumdisulfat [193]. Auch dieses konnte durch Acetonitril, Methylenchlorid und Schwefeldioxid nicht vollständig extrahiert werden. Bei allen Produkten erklären diese Verunreinigungen möglicherweise auch in Kombination mit einer zu geringen S-N-Kettenlänge und damit einer hohen Anzahl an Kettenenden in den pulverförmigen Proben die geringe Stabilität gegenüber Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff im Gegensatz zu  $(\text{SN})_x$  Einkristallen.

#### 4.3.2 ATR-IR-Studien

Die Reinheit der hergestellten  $(\text{SN})_x$ -Proben wurde zusätzlich mit Hilfe von ATR-IR-Untersuchungen bestimmt. Tabelle 13 fasst die Frequenzen der in  $(\text{SN})_x$  beobachteten Schwingungsmoden zusammen und ordnet diese den jeweiligen Normalmoden zu.

Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung der Schwingungsmoden
1001	$\nu_1$ A: symmetrische Streckschwingung
918 vw,br	$2 \times \nu_3$ und $\nu_4 + \nu_2$
812	Kombinationsschwingung: $384 + 435$
768	$\nu_5$ B: asymmetrische Streckschwingung
689	$\nu_2$ A: symmetrische Streckschwingung
662 sh	$\nu_2$ A: symmetrische Streckschwingung
629	$\nu_6$ B: Deformationsschwingung in der Ebene
590 sh	Kombinationsschwingung: $245 + 355$
560 sh	$2 \times \nu_4$
500	$\nu_3$ A: Deformationsschwingung in der Ebene
465	$\nu_3$ A: Deformationsschwingung in der Ebene
384	$\nu_7$ B: Deformationsschwingung in der Ebene
355	$\nu_8$ B: Deformationsschwingung aus der Ebene
330	$\nu_8$ B: Deformationsschwingung aus der Ebene
278	$\nu_4$ A: Deformationsschwingung aus der Ebene

Tabelle 13: Frequenzen und Zuordnung der charakteristischen Schwingungsbanden von  $(\text{SN})_x$  [194].

Eine schematische Darstellung der verschiedenen Schwingungen zeigt dabei Abbildung 52.

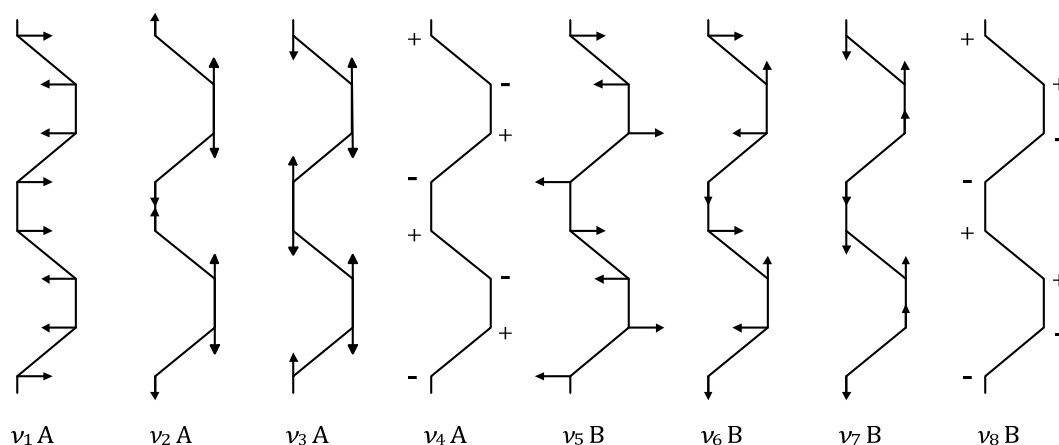


Abbildung 52: Schema der möglichen Schwingungsmoden von  $(SN)_x$  gemäß [194].

Bei allen gemessenen Proben können dabei die charakteristischen Schwingungsbanden von  $(SN)_x$  beobachtet werden. Die erhaltenen IR-Spektren sind in den Kapiteln 6.8, 6.9 und 6.10.3 graphisch dargestellt. Wie bei den Diffraktionsexperimenten können auch hier zusätzliche Banden beobachtet werden, welche auf das Vorliegen von Verunreinigungen schließen lassen. Diese Banden sind in Tabelle 14 aufgeführt und zugeordnet. Die Messungen unterstützen das Vorliegen der bereits in Kapitel 4.3.1 via Diffraktionsexperimente identifizierten Verunreinigungen. So lassen sich im Falle der Hydrolyse-Synthese alle zusätzlichen Schwingungsbanden in den Produkten durch die charakteristischen Banden von  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  und bei der EC-Synthese durch  $(NH_4)_2S_2O_7$  erklären. Die Zuordnung erfolgte gemäß [195, 196, 197]. Es können darüber hinaus keinen weiteren Schwingungsbanden beobachtet werden.

Probe	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )	Identifikation der Verbindung / Zuordnung der Bande
<i>Hydrolyse-Synthese:</i>	3156 m	$\nu_{as}$ (N-H)
	3009 m	$\nu_s$ (N-H)
	2819 m	$\nu_s$ (N-H)
	1755 w	$\delta$ (N-H)
	1688 w	$\nu$ (S-OH)
	1605 w	$\delta$ (N-H)
	1397 s	$\nu_b$ (N-H)
	1178 s	$\nu_{as}$ (S=O)
	1074 s	$\nu_s$ (S=O)
	1044 w	$\nu_s$ (S=O)
<i>EC-Synthese:</i>	1441 w	$\nu_{as}$ (S=O)
	1399 s	$\nu_b$ (N-H)
	1164 m	$\nu_{as}$ (S=O)
	1066 w	$\nu_s$ (S=O)
	1038 w	$\nu_s$ (S=O)
	723 m	$\delta$ (S=O)

Tabelle 14: Aufstellung der in den IR-Spektren der jeweiligen (SN)<sub>x</sub> Proben beobachteten zusätzlichen Schwingungsbänder und Zuordnung zu den jeweiligen Verunreinigungen.

#### 4.3.3 Elektrischer Widerstand abgeschiedener (SN)<sub>x</sub> Schichten

Die durch CVD-Prozesse auf Glassubstraten abgeschiedenen (SN)<sub>x</sub> Schichten der verschiedenen Synthesemethoden wurden in einem PPMS hinsichtlich ihres spezifischen elektrischen Widerstandes in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K untersucht. Die Abscheidung von dünnen Schichten aus elektrochemisch gewonnenem (SN)<sub>x</sub> gelang, jedoch waren diese stark mit dem elektrischen Isolator S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> verunreinigt. Der daraus resultierende sehr hohe Widerstand in Verbindung mit der sehr geringen Schichtdicke (< 500 nm) verhinderte die Bestimmung des temperaturabhängigen Widerstandsverlaufes.

Das temperaturabhängige Widerstandsverhalten wurde bisher nur für (SN)<sub>x</sub> Schichten publiziert, welche direkt aus S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> oder aus (SN)<sub>x</sub> Einkristallen gewonnen wurden [142, 143, 145]. Für Schichten aus der Azid-Synthese wird lediglich ein Widerstandsbereich von 0,15 - 0,5 Ω cm bei RT [98] angegeben, wohingegen für Schichten aus der EC- und der Hydrolyse-Synthese keine publizierten Widerstandsdaten existieren.

(SN)<sub>x</sub> Schichten aus einkristallinen Precursoren zeigen grundsätzlich weder einen metallischen Widerstandsverlauf noch weisen sie einen supraleitenden Übergang bis 25 mK auf [140]. Die niedrigsten Widerstandswerte konnten durch Heizen des Substrates während der Abscheidung auf 50 °C erhalten werden [143]. Hier zeigen die Schichten einen quasi konstanten elektrischen Widerstand über den gesamten Temperaturbereich unterhalb von 300 K. Die Widerstandswerte dieser Schichten sind mit ca. 0,01 Ω cm jedoch immer noch um den Faktor 10 höher als der elektrische Widerstand gemessen an Einkristallen [143].

Abbildung 53 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des spezifischen Widerstandes für abgeschiedene dünne Schichten von (SN)<sub>x</sub> aus Precursoren, die via EK-, Azid- bzw. Hydrolyse-Synthese hergestellt wurden.

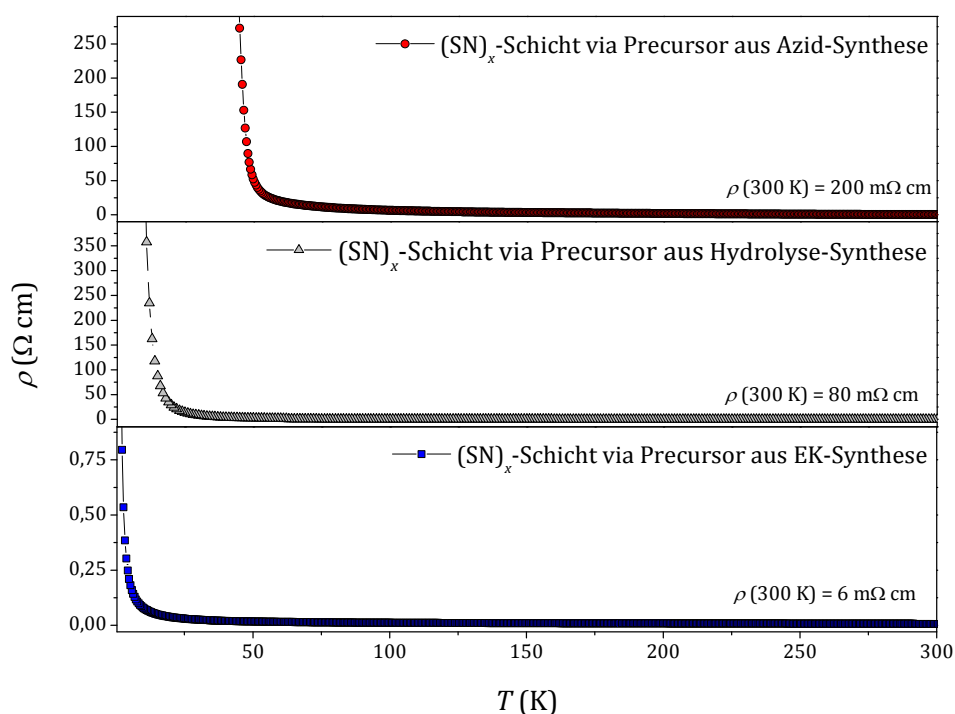


Abbildung 53: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von dünnen (SN)<sub>x</sub> Schichten erhalten aus (SN)<sub>x</sub>-Precursormaterial aus 3 verschiedenen Synthesemethoden. Die Schicht aus der EK-Synthese besaß eine Dicke von ca. 100 nm, die Schichten aus den beiden anderen Syntheserouten waren wenige µm dick. Die gemessene Schichtdicke enthält einen Fehler von bis zu 30 % (siehe Kapitel 4.2.3), weshalb auch die angegebenen Werte für den spezifischen Widerstand einen absoluten Fehler dieser Größenordnung enthalten.

Die abgeschiedenen Schichten weisen unabhängig von der zu Grunde liegenden Precursor-Synthese einen mit sinkender Temperatur ansteigenden Widerstand auf. Die Werte des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur stimmen im Rahmen der Schichtdicken-

Messgenauigkeit gut mit den Literaturwerten für  $(\text{SN})_x$  Schichten aus Precursoren der EK- und der Azid-Synthese überein [98].

Zur genaueren Untersuchung des Widerstandsverlaufes wurden die Messkurven gemäß [145] mit Hilfe der Formel

$$R = R_0 \cdot \exp(A \cdot T^{-b}) \quad (4.1)$$

grafisch angepasst. Diese Relation beschreibt für  $b = 1$  halbleitendes Verhalten [62]. Eine  $1/T$ -Abhängigkeit des Widerstandes kann in keiner der vorliegenden Schichten beobachtet werden. Auch eine Auftragung mit  $b = 1/4$ , mit welcher die Hopping-Leitung in amorphen Halbleitern beschrieben werden kann [198], führt zu keiner Linearität im Bereich zwischen 2 K und 300 K. Soulen *et al.* [145] führten Widerstandsmessungen an dünnen  $(\text{SN})_x$  Schichten durch, welche sie aus  $(\text{SN})_x$  Einkristallen gewonnen hatten. Sie konnten zeigen, dass das Widerstandsverhalten dieser Schichten am besten für einen Wert von  $b = 1/2$  beschrieben werden kann. Dieses Verhalten wurde zuerst in granularen Metallfilmen wie Ni-SiO<sub>2</sub> [199, 200] oder W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [201] beobachtet, welche durch gleichzeitiges Aufbringen von Metallen und Isolatoren auf ein Substrat hergestellt wurden. Die Leitfähigkeit ergibt sich dabei durch das thermisch angeregte Tunneln der Elektronen durch die zwischen den metallischen Inseln befindlichen isolierenden, amorphen Bereiche [200]. Ein ähnlicher Mechanismus kann für  $(\text{SN})_x$  Schichten angenommen werden. Jene weisen möglicherweise keine geordnete S-N Kettenrichtung auf, so dass sich gut-leitfähige Inseln ausbilden können, welche voneinander isoliert vorliegen. Leitungselektronen müssen deshalb zwischen diesen Inseln thermisch-aktivierte Tunnelvorgänge vollziehen [145]. Eine Bestimmung des vorliegenden elektrischen Leitungsmechanismus erfolgt anhand der Auftragung von  $\ln R$  gegen  $T^{-0.5}$  für dünne  $(\text{SN})_x$  Schichten aus den verschiedenen Synthesen. Diese Auftragung ist in Abbildung 54 dargestellt. Die schwarzen Linien stellen dabei lineare Anpassungen an die Messpunkte dar.

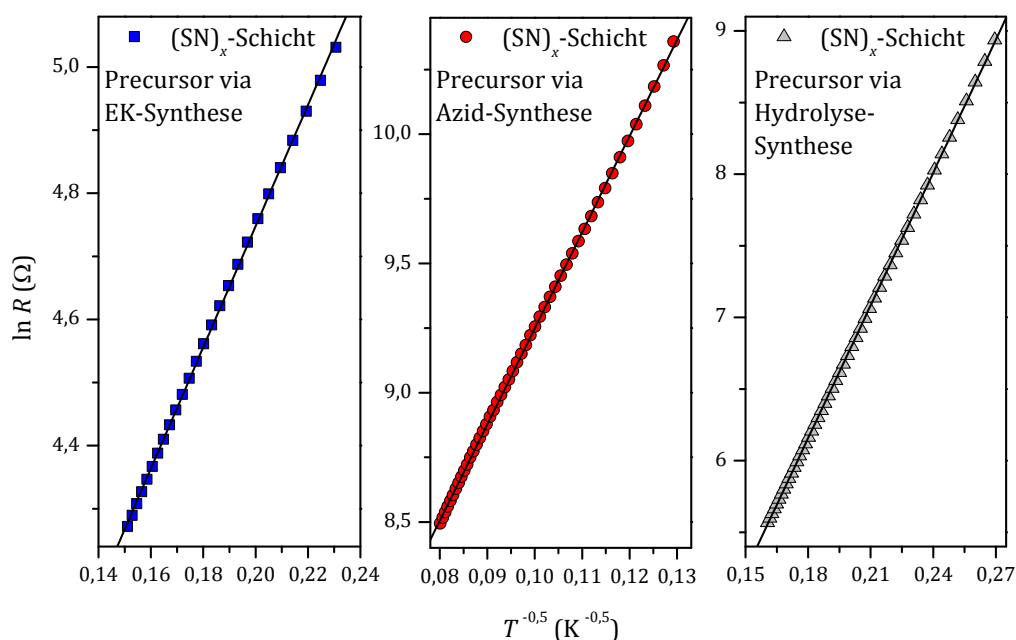


Abbildung 54: Auftragung von  $\ln R$  gegen  $T^{-0,5}$ . Die Widerstandswerte wurden an dünnen  $(\text{SN})_x$  Schichten aus dem Precursormaterial der EK-, Azid- und Hydrolyse-Synthese gemessen. Die schwarzen Geraden stellen lineare Anpassungen an die Messpunkte dar.

Man kann erkennen, dass sich der Verlauf der Messpunkte bei allen Proben gut mit der Formel 4.1 für  $b = \frac{1}{2}$  beschreiben lässt. Die aus den grafischen Anpassungen ermittelten Werte für  $R_0$  und  $A$ , sowie die mittlere quadratische Abweichung der Geraden von den Messwerten sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Dabei wurde jeweils der größte lineare Bereich für die Anpassung ausgewählt, wobei für die Schichten aus dem Produkt der Azid-Synthese der Tieftemperaturbereich auf Grund des zu stark ansteigenden Widerstandes unterhalb von 40 K nicht mehr gemessen werden konnte.

Syntheseroute	Temperaturbereich [K]	$b$	$R_0$ [Ω]	$A$ [Ω K <sup>0,5</sup> ]	Mittlere quadratische Abweichung [%]
EK	30-60	0,5	17,2	9,6	0,08
Azid	60-155	0,5	247,4	37,2	1
Hydrolyse	14-55	0,5	1,8	30,9	0,2

Tabelle 15: Aus der grafischen Anpassung von  $\ln R$  gegen  $T^{-0,5}$  gewonnene Werte für dünne  $(\text{SN})_x$  Schichten aus Produkten verschiedener Synthesemethoden.

Die Werte für  $R_0$  und  $A$  für die aus Einkristallen gewonnenen Schichten stimmen in ihrer Größenordnung gut mit den Literaturwerten aus [145] überein. Dort wurden die  $(\text{SN})_x$  Fil-

me durch epitaktisches Wachstum gewonnen, was die geringeren Werte für A erklärt. In epitaktisch gewachsenen Schichten sind die isolierenden Bereiche auf Grund einer geordneten Ausrichtung der einzelnen Ketten weniger ausgeprägt, was eine Erniedrigung der für einen Tunnelvorgang benötigten Energie bewirkt.

Die deutlich bessere Leitfähigkeit der Schichten aus den Precursoren der EK-Synthese gegenüber denen aus Azid- und Hydrolyse-Synthese lässt sich durch das Elektronen-Hopping für granulare Metalle gut erklären. Das Verhältnis von leitfähigen, inselartigen Bereichen zu isolierenden Grenzflächen ist in den aus einkristallinem  $(\text{SN})_x$  gewonnenen Schichten wesentlich geringer. Einen Grund hierfür stellen deutlich größere Kettenlängen dar. Gasphasenexperimente an evaporisiertem  $(\text{SN})_x$  [184, 185] belegen, dass der Transport zu und die Re-Polymerisation auf den Substraten über kurzkettenige lineare SN-Radikale ( $\text{SN}$ ,  $\text{S}_2\text{N}_2$ ,  $\text{S}_3\text{N}_3$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4$ ) erfolgt. Längere  $(\text{SN})_x$  Ketten erzeugen eine größere Zahl von Spezies mit 2 terminalen Radikalen, wohingegen kurze Ketten eine große Zahl von Kettenenden ausbilden, welche nur ein Radikal tragen und somit das Wachstum langer  $(\text{SN})_x$  Ketten begrenzen bzw. verhindern. Die Ausbildung längerer Ketten führt zu einer Vergrößerung der gut leitfähigen kristallinen Bereiche.

S-N Verhältnisse von  $> 1:1$  und weitere Verunreinigungen, wie sie in den Produkten der alternativen  $(\text{SN})_x$  Synthesen meist gefunden werden, deuten auf die Bildung von S-S Einheiten innerhalb der Polymerketten hin [98]. Diese führen zu einer schwerer kontrollierbaren Radikalbildung der verdampften Spezies, was sich in der Ausbildung kleinerer, weniger leitfähiger Bereiche auswirkt. Zum anderen führen sie während der Abscheidung zu einer teilweisen Zersetzung des Ausgangsmaterials zu  $\text{S}_4\text{N}_4$ , was sich auch in einer um den Faktor 10 geringeren Ausbeute bei der Abscheidung im Gegensatz zu einkristallinem Material niederschlägt.

Zur Überprüfung der Homogenität und Kristallinität der abgeschiedenen Schichten wurden REM-Aufnahmen zwischen 100facher und 15000facher Vergrößerung angefertigt (siehe Abbildung 55). Die Schichten weisen dabei weder makroskopisch noch mikroskopisch Risse auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schichten, welche aus Einkristallen gewonnen wurden, eine deutlich höhere Homogenität und weniger kristalline Bereiche aufweisen als die Schichten aus der Hydrolyse- oder Azid-Synthese. Diese vermutlich stärker kristallinen Bereiche könnten zum Teil auf das Vorliegen von Verunreinigungen wie z.B.  $\text{S}_4\text{N}_4$  hinweisen. Grundsätzlich konnten die diskutierten gut leitfähigen und isolierenden Bereiche jedoch nicht optisch ermittelt werden.



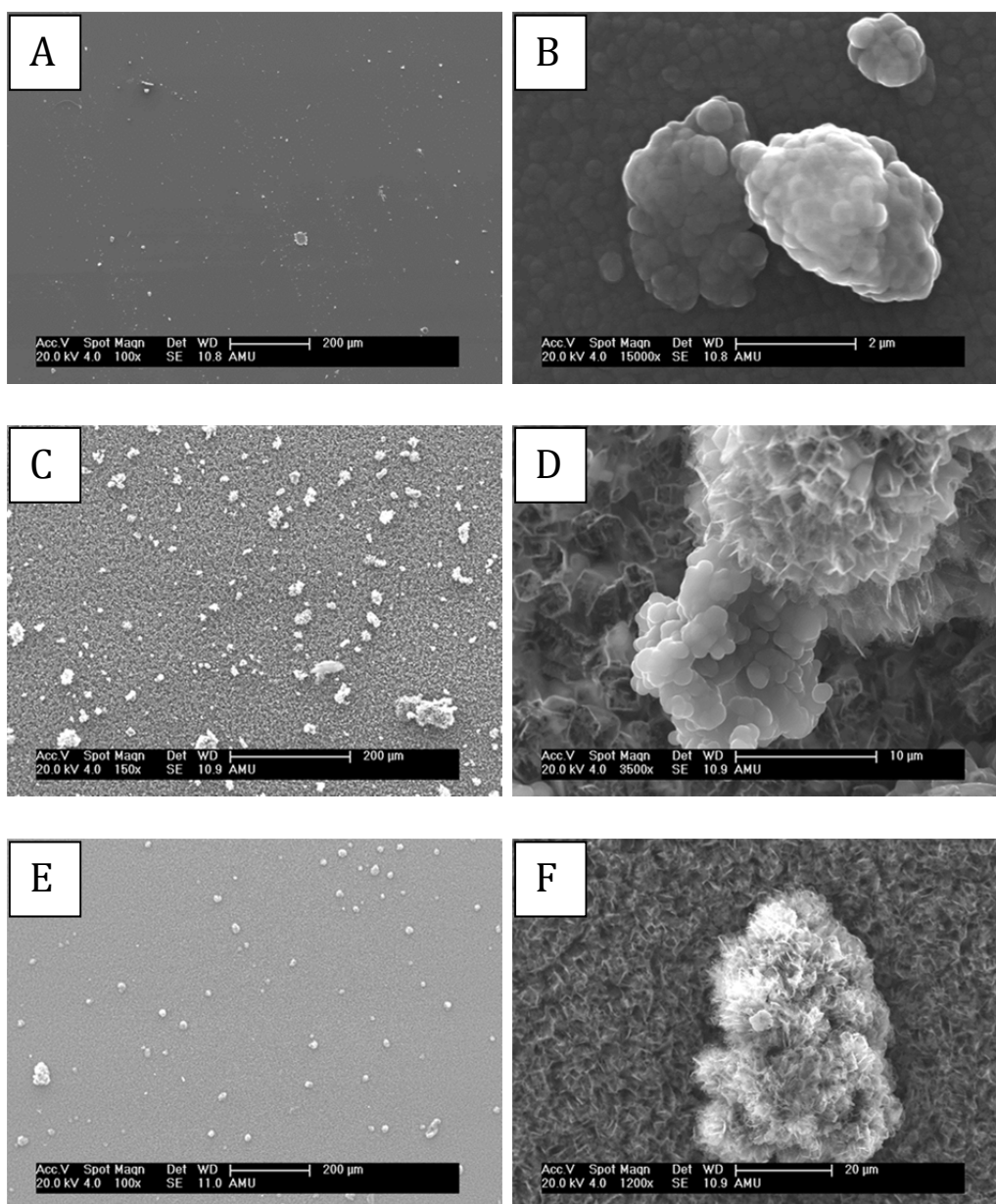


Abbildung 55: REM-Aufnahmen von abgeschiedenen  $(\text{SN})_x$  Schichten bei verschiedenen Vergrößerungen. A+B) Schicht aus dem Produkt der EK-Synthese; C+D) Schicht aus dem Produkt der Azid-Synthese; E+F) Schicht aus dem Produkt der Hydrolyse-Synthese.

### 4.3.4 Fazit

Alle Pulver-Proben erwiesen sich als empfindlich gegenüber Lösungsmitteln mit einer Temperatur  $> 50^\circ\text{C}$  wie Benzol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . So führten Soxhletextraktionsexperimente zu einer sichtbaren Zersetzung und nach einer Extraktionsdauer von 48 h zum Zurückbleiben von elementarem Schwefel. Einkristalle von  $(\text{SN})_x$  erwiesen sich unter solchen Bedingungen als stabil. Trotz exzessiven Waschens der Pulver-Proben in  $\text{SO}_2$  und/oder organischen Lösungsmitteln war es dabei bei keiner der Synthesen möglich, alle Verunreinigungen aus den

Produkten zu entfernen, da diese offensichtlich in den Pulvern chemisch gebunden vorliegen.

Hinsichtlich Reinheit und physikalischer Eigenschaften ist einkristallines  $(\text{SN})_x$  den Produkten aus den Pulversynthesen deutlich überlegen. Als großer Nachteil fällt jedoch die mit ca. 4 Wochen sehr lange und zudem auf Grund der Explosivität von  $\text{S}_2\text{N}_2$  und  $\text{S}_4\text{N}_4$  aufwendige Synthese ins Gewicht. Die Gasphasenabscheidung auf Substraten ist dagegen mit den einkristallinen Precursoren unkompliziert und gut reproduzierbar. Sie liefert homogene, dünne Filme mit guter optischer Transparenz und guter elektrischer Leitfähigkeit. Die Abscheidung dünner Filme ist auch aus den Produkten der Azid- und Hydrolyse-Synthese einfach und reproduzierbar möglich. Die Filme haben dabei bislang eine geringere Homogenität und Leitfähigkeit als die Beschichtungen aus einkristallinen Precursoren. Für einen Einsatz als Elektrodenmaterial ist abgeschiedenes pulverförmiges  $(\text{SN})_x$  deshalb bisher noch keine gleichwertige Alternative zu ITO. Ein weiteres Feintuning der Prozessparameter bei der Abscheidung könnte diese Probleme in Zukunft eventuell beheben.

Bei der Synthese der  $(\text{SN})_x$  Pulver konnte die Hydrolyse von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  als hervorragende und überlegene Alternative zur elektrochemischen Synthese oder der Umsetzung von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  mit Trimethylsilylazid exploriert werden. So weist diese weder die hohe Photosensitivität der Produkte der Azid-Synthese auf, noch ist sie so zeit- und kostenintensiv wie die elektrochemische Synthese. Zudem ist der Widerstand dünner Schichten um den Faktor 2 geringer als der Widerstand von Schichten aus der Azid-Synthese. Somit stellt diese Synthese einen schnellen, kostengünstigen und auch in großem Maßstab durchführbaren Zugang zu Polythiazyl dar. Das größte Problem der Hydrolyse-Synthesen besteht in der Verunreinigung des Produktes mit  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Dieses Ammoniumsalz zersetzt sich bereits bei 120 °C unter der Bildung von  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$ , was letzten Endes zur Verunreinigung der abgeschiedenen Schichten führt. Eine erfolgreiche Verhinderung der Bildung dieser Verbindung oder eine komplette Extraktion aus dem Produkt könnten zu einer signifikanten Verbesserung der Reinheit bzw. Leitfähigkeit der  $(\text{SN})_x$  Filme führen.

### 5 Reaktionen von SN-Verbindungen mit Methyltrioxorhenium

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse und Messungen stellen vorläufige Zwischenergebnisse dar. Diese entstanden erst am Ende der Dissertation und konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit deshalb nicht final exploriert werden. Da diese Versuche aber sehr interessante Ergebnisse liefern, sollen sie hier auf Basis der bisherigen Datenlage zusammengefasst und analysiert werden.

Die Motivation für die Experimente ist durch die chemischen Eigenschaften von *poly*-MTO und  $(\text{SN})_x$  begründet. MTO ist eine harte Lewis-Säure, d.h. es stellt einen Elektronenpaarakzeptor dar. Zusätzlich wird die Polymerisation von MTO durch Elektronendonoren wie  $\text{H}_2\text{O}$  katalysiert. Von einigen S-N-Verbindungen ist bereits bekannt, dass sie mit Lewis-Säuren definierte Reaktionen eingehen können. Hier sind vor allem  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  und  $\text{S}_4\text{N}_4$  zu nennen [126, 202]. Dieses Verhalten ist besonders im Falle von  $\text{S}_4\text{N}_4$  interessant, da hier bereits durch die Reaktion von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$  und  $\text{IBr}$  [97, 203] ein direkter Zugang zu dotiertem  $(\text{SN})_x$  gefunden wurde.

Die Hoffnung der folgenden Versuche bestand darin, durch die Reaktion von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  oder  $\text{S}_4\text{N}_4$  eine völlig neuartige Synthesestrategie für ein Hybridmaterial auf Basis von mit MTO (oder *poly*-MTO) interkaliertem  $(\text{SN})_x$  zu explorieren. Dieses Material könnte analog zu den halogenierten  $(\text{SN})_x$ -Spezies eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit aufweisen und so den Einsatz für verschiedene technische Anwendungen wie dünne, gut leitfähige Elektroden ermöglichen.

#### 5.1 Reaktion von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit MTO

Die Reaktion von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  mit Basen und Säuren wurde bereits 1931 von Meuwesen [177] untersucht und beschrieben. Eine weiterführende Untersuchung erfolgte 1982 durch Gillespie *et al.* [202], welche sich speziell mit den Reaktionen von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  mit Lewis-Säuren (Lewis-Säuren: elektrophile Elektronenpaarakzeptoren) beschäftigt.

In dieser Arbeit wurde die Reaktion zwischen  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  und der harten Lewis-Säure MTO näher untersucht. Die Durchführung der Synthese ist im Detail in Kapitel 6.13 beschrieben.

Die Reaktion von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  mit MTO wurde unter verschiedenen Bedingungen (Festkörpersynthese bei RT, Lösemittelsynthese in Methylenchlorid gekühlt bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  und ungekühlt) und mit unterschiedlichen molaren Mischungsverhältnissen durchgeführt.

Bei der Festkörpersynthese wurden in einem Schlenkkolben unter Argon 1,3 mmol  $S_3N_3Cl_3$  mit 0,86 mmol MTO vermischt. Dabei veränderte sich die Farbe des Gemisches schlagartig von gelb nach schwarz. Das schwarze Produkt wurde anschließend mit 20 ml Methylenchlorid gewaschen, um nicht reagierte Bestandteile von  $S_3N_3Cl_3$  oder MTO zu extrahieren.

Um eine langsamere und besser kontrollierbare Reaktion zwischen  $S_3N_3Cl_3$  und MTO zu erzielen, wurde diese in Methylenchlorid einmal bei Raumtemperatur und einmal bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wiederholt. Hierfür wurde eine äquimolare Mischung von  $S_3N_3Cl_3$  zu MTO (je 1,6 mmol) eingesetzt. In beiden Fällen wurde eine braune Reaktionslösung erhalten, wobei die Reaktion in der gekühlten Lösung erst beim Erwärmen auf  $> -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  sichtbar rot-braun wurde. Bei beiden Ansätzen wurde nach einem Filtrationsschritt ein braun-schwarzes, feines Pulver erhalten, welches rein optisch keine Reste von weißem MTO oder gelbem  $S_3N_3Cl_3$  mehr enthielt. Die gekühlte Reaktion wies eine deutlich höhere Ausbeute (42 %) auf als die Synthese bei Raumtemperatur (31 %).

Zur Identifizierung der Produkte wurden von allen Proben Elementar- und ICP-OES-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Element	Gewichts-% (EA/ICP-OES)			Verbliebene Menge des Elementes im Produkt [%]	
	<i>FK-Reaktion</i>	<i>Lösung (RT)</i>	<i>Lösung (<math>-40^{\circ}\text{C}</math>)</i>	<i>Lösung (RT)</i>	<i>Lösung (<math>-40^{\circ}\text{C}</math>)</i>
<b>H</b>	0,45	0,47	0,46		
<b>S</b>	15,10	12,70	12,96	20	27
<b>N</b>	11,22	10,88	10,58	40	50
<b>C</b>	2,38	2,42	2,68	32	50
<b>Re</b>	40,28	42,13	43,16	35	51
<b>Rest</b>	30,57	31,40	30,16		

Tabelle 16: Ergebnisse der Elementar- und ICP-OES-Analysen an den Produkten der Festkörper- und Lösungsmittelreaktion bei der Umsetzung von  $S_3N_3Cl_3$  mit MTO; zudem ist das Verhältnis der eingewogenen Elementmassen mit den Elementmassen im erhaltenen Produkt angegeben.

Die prozentualen Massenanteile der gemessenen Elemente unterscheiden sich bei den Produkten der verschiedenen Reaktionsbedingungen im Rahmen der Mess- und Wäagegenauigkeit nicht signifikant. Dies deutet darauf hin, dass die durchgeführten Synthesen zu einem definierten Produkt führen.

Die nicht aufgeklärten knapp 30 gew.% in den Proben sind sehr wahrscheinlich die Elemente Sauerstoff und Chlor aus den Edukten, welche auf unterschiedlichste Art innerhalb der Proben gebunden sein können. Diese Elemente konnten mit der zur Verfügung stehenden Elementaranalytik nicht detektiert werden.

Unter der Annahme, dass das Produkt einphasig vorliegt, beträgt das molare Verhältnis von Rhenium zu Kohlenstoff im Produkt ca. 1:1, das von Schwefel zu Stickstoff ca. 1:1,7. Der starke Stickstoff-Überschuss ist sehr untypisch für cyclische Schwefel-Stickstoff Verbindungen, was gegen die Bildung eines (SN) - MTO Adduktes oder die Bildung von (SN)<sub>x</sub> analog zu den Hydrolysereaktionen von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> und mehr für die Bildung einer neuartigen Verbindung auf Re-Basis spricht.

Die stöchiometrischen Formeln der Produkte der verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigt Tabelle 17.

FK-Reaktion	Lösung (RT)	Lösung (-40°C)
ReC <sub>0,92</sub> H <sub>2,06</sub> S <sub>2,18</sub> N <sub>3,70</sub> O <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub>	ReC <sub>0,89</sub> H <sub>2,06</sub> S <sub>1,75</sub> N <sub>3,43</sub> O <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub>	ReC <sub>0,96</sub> H <sub>1,97</sub> S <sub>1,74</sub> N <sub>3,25</sub> O <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub>

Tabelle 17: Stöchiometrische Formeln der Produkte der verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Folgende Aussagen können sicher aus den EA- und ICP-OES-Analysen abgeleitet werden:

- MTO fungiert nicht als Katalysator einer etwaigen Zersetzungsreaktion von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, sondern reagiert direkt mit S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> zu einem neuen Produkt. Diese Reaktion scheint unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen reproduzierbar zu sein.
- Eine unter Zersetzung von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> stattfindende Polymerisation von MTO zu *poly*-MTO kann nicht ausgeschlossen werden. Besonders das Re:C Verhältnis von 1:0,9 würde für die Polymerisation von MTO sprechen, da das Vorliegen von monomerem MTO auf Grund des Filtrationsprozesses und des anschließenden Trocknens unter Vakuum ausgeschlossen werden kann.

Zur weiteren Analyse der Reaktionsprodukte wurden von diesen IR-ATR-Spektren aufgezeichnet und miteinander verglichen. Abbildung 56 zeigt, dass die verschiedenen Reaktionsbedingungen keinen Einfluss auf das entstehende Produkt zu haben scheinen. Die Spektren stimmen sowohl hinsichtlich der Bandenlagen als auch der Intensitäten gut überein.

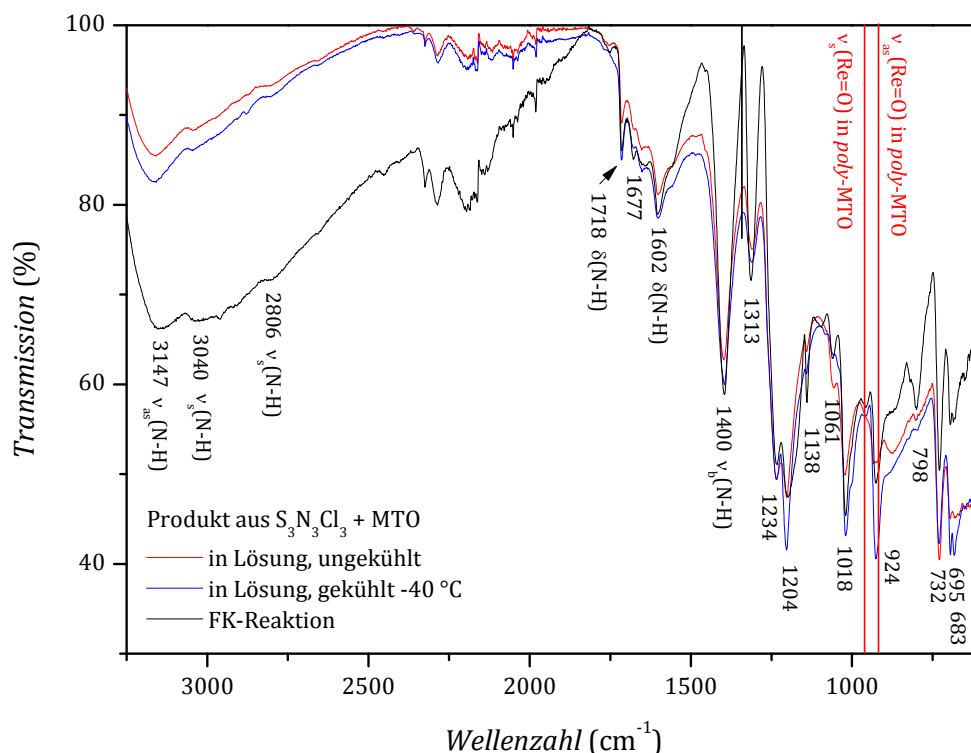


Abbildung 56: IR-ATR-Spektren der Produkte aus der Umsetzung von  $S_3N_3Cl_3$  mit MTO unter den verschiedenen Synthesebedingungen. Die roten vertikalen Striche zeigen die symmetrischen und asymmetrischen Schwingungsbanden von  $Re=O$ , wie sie in *poly*-MTO beobachtet werden.

Das Vorliegen von monomerem MTO und  $S_3N_3Cl_3$  konnte durch Spektrenabgleiche ausgeschlossen werden. Im Infrarotspektrum kann durch die Zuordnung der charakteristischen Schwingungsbanden zweifelsfrei das Vorliegen von Verunreinigungen durch  $NH_4Cl$  nachgewiesen werden. Die Banden bei 960 (w) und 924 (vs) können eventuell den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von  $Re=O$ , wie sie in polymerem MTO beobachtet werden [45], zugeordnet werden. Die Banden bei 1061 (w), 798 (m), 732 (vs) und 695 (vs) Wellenzahlen könnten auf das Vorliegen von  $S_4N_4$  hinweisen [204], allerdings lässt sich dies durch Pulverröntgendiffraktionsstudien und der Tatsache, dass das Produkt mit Methylenchlorid gewaschen und filtriert wurde, quasi ausschließen. Die große und unübersichtliche Vielfalt an S-N Addukten, welche bei der Reaktion von  $S_3N_3Cl_3$  mit Lewis-Säuren entstehen können [202, 205, 187, 206, 207], und die generell hohe Reaktivität von  $S_3N_3Cl_3$  erschweren die Auswertung der IR-ATR-Spektren enorm.

Als weiterer Zugang zur Strukturaufklärung wurden Röntgendiffraktionsstudien an den pulvrigen Produkten herangezogen. Abbildung 57 zeigt eine Übersicht über die erhaltenen Diffraktogramme.

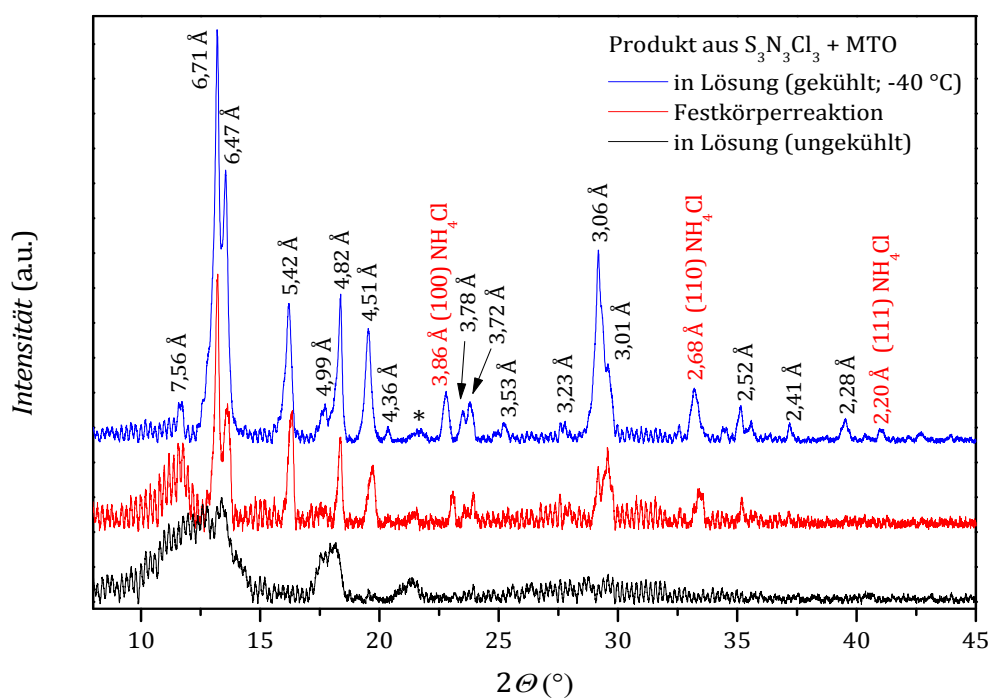


Abbildung 57: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus der Umsetzung von  $S_3N_3Cl_3$  mit MTO bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Der mit \* markierte Reflex ist ein Untergrundreflex der verwendeten Mylar-Folie. Zusätzlich sind im Diffraktogramm die zugehörigen  $d$ -Werten der signifikanten Reflexe angegeben.

Als Verunreinigung in den Produkten aus der Festkörper- und der gekühlten Lösungsmittelsynthese kann  $NH_4Cl$  nachgewiesen werden. Die Produkte weisen generell eine relativ geringe Kristallinität auf, was sich in stark verrauschten Diffraktogrammen mit teils recht hohen Peakhalbwertsbreiten äußert. Besonders das Produkt aus der ungekühlten Lösungsmittelreaktion zeigt nur sehr wenige, breite Reflexe. Die Produkte aus der Festkörperreaktion und aus der gekühlten Lösungsmittelsynthese zeigen deutlich mehr und schärfere Reflexe. Beide Diffraktogramme zeigen eine gute Übereinstimmung bezüglich Reflexpositionen und -intensitäten. Daraus lässt sich schließen, dass die Produkte identisch sind oder zumindest eine identische kristalline Verbindung innerhalb der Produkte existiert. Zudem kann auf Grund der geringen Kristallinität spekuliert werden, dass ein erheblicher Teil der Probe röntgenamorph vorliegt. Auf Grund der EA, ICP-OES und IR-Daten ist davon auszugehen, dass allen Produkten dieselbe röntgenamorphe Verbindung zu Grund liegt, welche bei den Produkten aus der Festkörpersynthese und der gekühlten Lösungsmittelsynthese mit mindestens einer kristallinen Fremdphase verunreinigt ist. Es wurde versucht, die Reflexe bzw. die Verbindung mit Hilfe der *ICSD*-Datenbank und der *pdf*-Datenbank zu identifizieren. Das Vorliegen von  $S_3N_3Cl_3$ ,  $ReS_2$ ,  $ReO_3$ ,  $ReO_2$ ,  $S_4N_4$  und MTO kann auf Grund dessen ausgeschlos-

sen werden. Weiterhin konnte keine Übereinstimmung zu einem in der Datenbank gespeicherten Diffraktogramm festgestellt werden.

#### Weitere Analytik

Als weitere Methode wurden Sublimationsexperimente herangezogen. Hierfür wurde versucht, die Proben bei einem Vakuum von  $5 \times 10^{-5}$  mbar bei 150 °C für 5 h an einen Wasser gekühlten Kühlfinger zu sublimieren. Nach Ablauf der Zeit konnten am Kühlfinger keine Spuren von abgeschiedenem Material nachgewiesen werden. Damit lassen sich MTO,  $S_4N_4$ ,  $S_3N_3Cl_3$  und auch  $(SN)_x$  ausschließen. Pulverdiffraktionsstudien nach der Sublimation zeigen einen kompletten Verlust der Kristallinität, was darauf schließen lässt, dass die kristalline Phase in der Ursprungsverbindung beim Heizen im Vakuum abgezogen oder zersetzt wird.

Der Nachweis von *poly*-MTO oder einem verwandten Re-haltigen Polymer wurde gemäß [208] über die Synthese von Methyl(oxo)di( $\eta^2$ -peroxo)rhenium(VII)-Hydrat ( $CH_3ReO(O_2)_2 \cdot H_2O$ ) geführt. Es wurden zwei Spatelspitzen der Substanz mit 100  $\mu$ l  $H_2O_2$  (33% in  $H_2O$ ) in ca. 3 ml  $D_2O$  gelöst. Nach einer stark exothermen Reaktion entstand innerhalb von wenigen Minuten eine dunkel-gelbe-Lösung mit weißlichen Schwebstoffen an der Oberfläche. Die Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen pipettiert und NMR-spektroskopisch vermessen. Als Referenz wurde zuerst eine kleine Menge von keramischem MTO auf identische Weise gelöst und gemessen. Dabei konnte wie erwartet das  $^1H$ -Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2,6$  ppm [208] beobachtet werden. Bei den gemessenen Proben hingegen konnten weder im  $^1H$ - noch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum irgendwelche Signale beobachtet werden. Da jedoch die Gegenwart S-N haltiger Produkte die Bildung des Rhenium-Peroxokomplexes eventuell unterdrückt, können die Resultate dieser Messungen nicht als einwandfreier Ausschluss für das Vorliegen von *poly*-MTO oder anderer Re-haltiger Polymere dienen.

#### Fazit:

Die Ergebnisse der Elementar-, ICP-OES- und IR-Analysen zeigen, dass sich die Produkte aus der Reaktion von  $S_3N_3Cl_3$  und MTO unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen kaum unterscheiden. Es ist zu vermuten, dass der Hauptbestandteil des Produktes ein röntgen-amorphes Polymer ähnlich zu *poly*-MTO, bei welchem die Oxo-Gruppen partiell durch =S (Thio-) bzw.  $\equiv N$  (Nitrido-) Gruppen substituiert wurden, bildet. Zusätzlich entsteht wohl eine geringe Menge einer kristallinen Verbindung, welche durch Röntgendiffraktionsstudien nachgewiesen werden konnte. Die einzige zweifelsfrei identifizierbare Verunreinigung stellt



NH<sub>4</sub>Cl dar. Dies erklärt das aus den elementaranalytischen Untersuchungen erhaltene N:S-Verhältnis > 1:1.

### 5.2 Reaktion von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit MTO

Auch bei S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> wurden bereits diverse Reaktionen mit Lewis-Säuren wie BF<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub> oder SO<sub>3</sub> beobachtet [209, 210]. Neben einer einfachen Addukt-Bildung konnten in Gegenwart von Lewis-Säuren auch die Oxidation von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zu S-N Kationen oder Ringspaltungsreaktionen mit anschließender Bildung von S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Addukten beobachtet werden [112, 126].

Für dieses Kapitel ist besonders die von Das *et al.* [211] beobachtete Reaktion zwischen S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und diversen Zinn(II)-Salzen interessant. Diese Reaktion führt zu polymeren, unlöslichen Feststoffen der Zusammensetzung S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>•SnX<sub>2</sub> (mit X = Br, Cl, OMe, NMe<sub>2</sub>).

Weiterhin war auch die Synthese von dotiertem (SN)<sub>x</sub> durch die direkte Halogenierung von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, ICl und IBr [97, 203] eine interessante Entdeckung, da so ein direkter Zugang zu dotiertem (SN)<sub>x</sub> ohne die zeitaufwendige und explosive vorherige Synthese von (SN)<sub>x</sub> und anschließender Halogenierung möglich ist. Dieses dotierte (SN)<sub>x</sub> besitzt zudem eine bessere elektrische Leitfähigkeit als undotiertes (SN)<sub>x</sub>.

In dieser Arbeit wurde die Reaktion zwischen S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> und MTO zum einen in Form einer Festkörper-Gasphasenreaktion bei 55 °C und zum anderen in Lösung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei RT untersucht (Experimentelle Durchführung siehe Kapitel 6.14).

#### **Festkörperreaktion**

Bei der Festkörper-Gasphasenreaktion von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit MTO (molares Verhältnis S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> : MTO = 2 : 1) entstand nach einer Reaktionszeit von 20 Tagen bei 55 °C ein braun-schwarzes Pulver. Beim Mörsern des Pulvers veränderte sich dieses von schwarz-braun zu hellbraun. Es war zu erkennen, dass die Pulverkörner nur an der Oberfläche schwarz waren, im Kern allerdings noch orange-gelb. Dies deutet darauf hin, dass die stattfindende Reaktion hauptsächlich an der Oberfläche der S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Kristallite abläuft und die Reaktionszone im Reaktionszeitraum nicht vollständig die S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Kristallite durchdringt. Die Substanz wurde anschließend zur Extraktion von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid gewaschen und filtriert. Von den ursprünglichen eingesetzten 560 mg an Edukt blieben nach dem Waschen noch 303 mg schwarzes Pulver. Vor und nach dem Waschen der Probe wurden Elementar- und ICP-OES-Analytikmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse fasst Tabelle 18 zusammen.

Element	Ungewaschene Probe		Gewaschene Probe	
	Gew%	Relativ zu Re	Gew%	Relativ zu Re
<b>Re</b>	20,60	1	21,92	1
<b>C</b>	2,23	1,68	2,26	1,60
<b>H</b>	0,42	3,77	0,52	4,38
<b>O<sub>ber</sub></b>	8,01	4,53	8,21	4,36
<b>S</b>	51,16	14,42	49,06	13,00
<b>N</b>	17,25	11,13	18,03	10,93

Tabelle 18: Ergebnisse der Elementar- und ICP-OES-Analysen am Produkt aus der Festkörperreaktion von  $S_4N_4$  mit MTO. Der Wert für Sauerstoff wurde berechnet unter der Voraussetzung, dass sich keine weiteren Elemente in der Probe befanden.

Die knapp 20 gew% Rhenium in der Probe beweisen, dass es zu einer Reaktion von MTO mit  $S_4N_4$  gekommen ist. Die molaren Verhältnisse von Rhenium zu Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff würden unter Berücksichtigung von Mess- und Wägefehlern und den vorherrschenden Inhomogenitäten innerhalb des Pulvers für ein Vorliegen von *poly*-MTO in der Probe sprechen. Das molare S-N Verhältnis von 1,3:1 zeigt einen deutlichen Schwefelüberschuss. Ein zur Stoffidentifizierung gemessenes ATR-IR-Spektrum zeigt Abbildung 58.

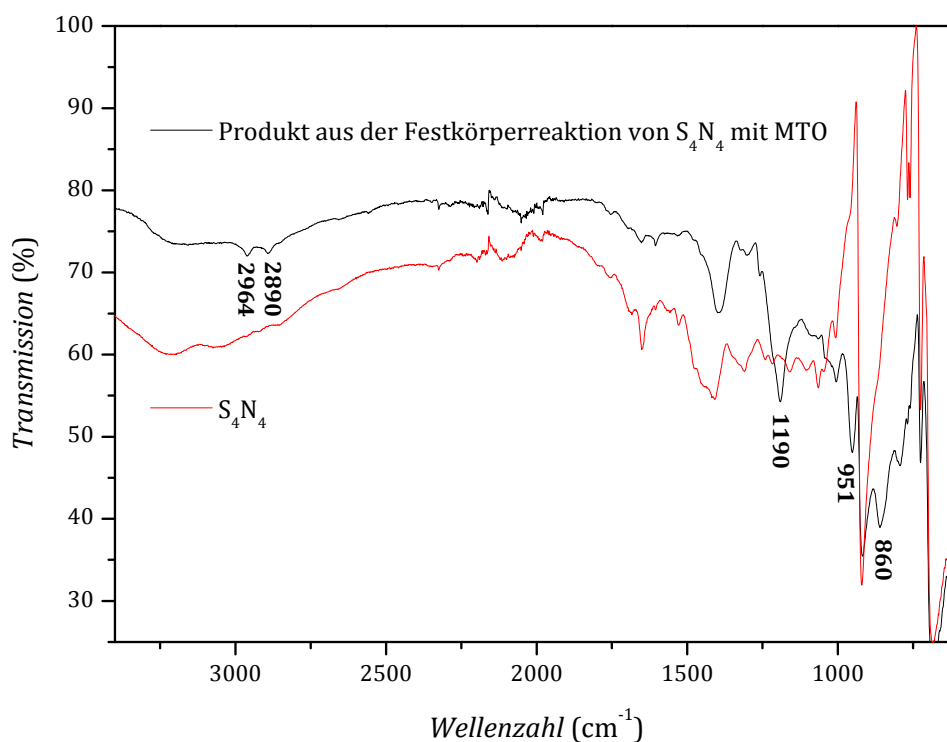


Abbildung 58: ATR-IR-Spektrum des Produktes aus der Festkörper-Gasphasenreaktion von  $S_4N_4$  mit MTO. Die mit Zahlen markierten Schwingungsbanden sind dabei nicht auf  $S_4N_4$  zurückzuführen.

Man kann erkennen, dass das Produkt trotz Waschens mit Methylenchlorid noch hauptsächlich aus  $S_4N_4$  besteht. Es können jedoch zusätzliche Banden beobachtet werden. Diejenigen bei 2964 und 2890 Wellenzahlen zeigen die asymmetrische und symmetrische Streck-schwingung einer CH-Mode. Die Banden bei 951 und 860 Wellenzahlen lassen sich mit Rhenium-Oxo Schwingungen und Rhenium-Sauerstoff-Rhenium Schwingungen analog zu den Schwingungen in *poly*-MTO [50] erklären. Die Bande bei  $1190\text{ cm}^{-1}$  lässt sich nicht einwandfrei zuordnen, könnte jedoch von der C-H Deformationsschwingung stammen.

Das Vorliegen von nicht reagiertem  $S_4N_4$  und einer neuen Verbindung konnte auch durch Pulver-Röntgendiffraktionsstudien (siehe Abbildung 59) nachgewiesen werden.

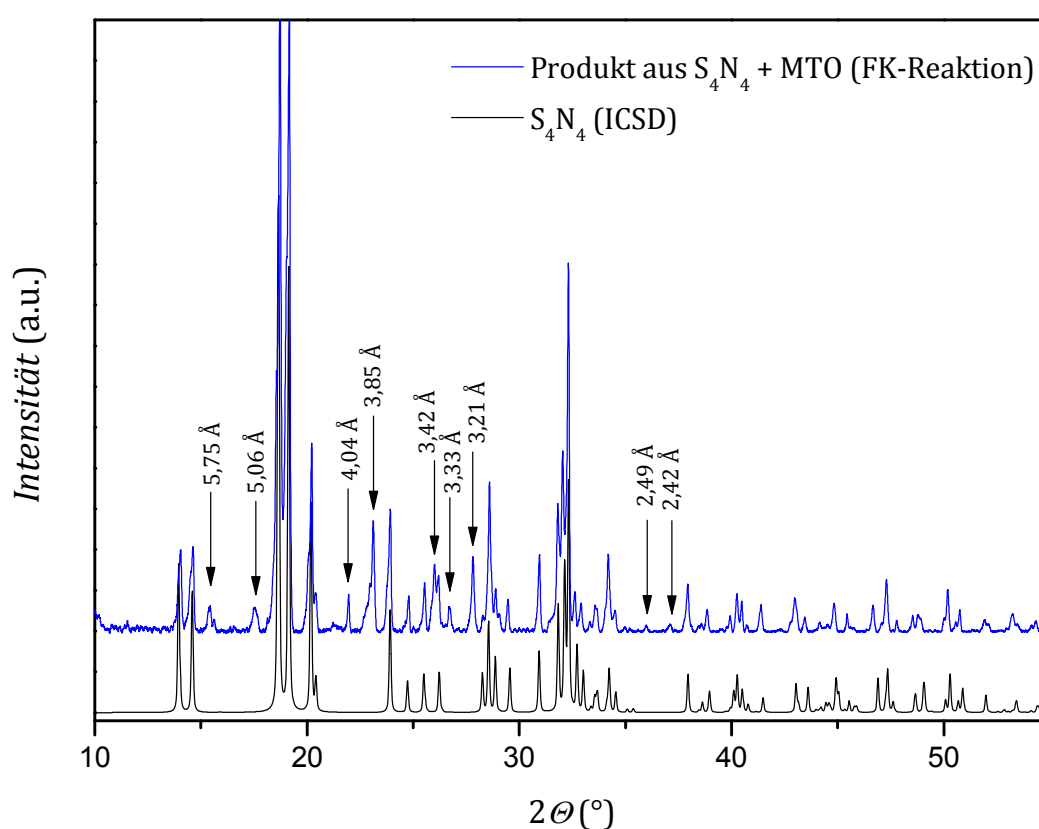


Abbildung 59: Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der Reaktion von  $S_4N_4$  mit MTO nach dem Waschen mit  $CH_2Cl_2$ . Zum Vergleich ein simuliertes Diffraktogramm von  $S_4N_4$  [117]. Bei den zusätzlichen Reflexen, welche sich nicht auf  $S_4N_4$  zurückführen lassen, sind die den Reflexen zugehörigen d-Werte angegeben.

Auch das Pulver-Röntgendiffraktogramm bestätigt, dass das nach dem Waschen resultierende Produkt hauptsächlich aus  $S_4N_4$  besteht. Weiterhin lässt sich mindestens eine zusätzliche kristalline Verbindung im Produkt nachweisen. Die Reflexlagen und -intensitäten sprechen dabei gegen das Vorliegen von *poly*-MTO, vielmehr ist die Bildung eines neuartigen  $S_4N_4$ -MTO Adduktes oder eines Zersetzungsproduktes von  $S_4N_4$  und MTO zu vermuten.

Eine exakte Aufklärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse ist auf Grund der starken Verunreinigung durch unreaktiertes  $S_4N_4$  schwierig. Zudem ist davon auszugehen, dass das neu entstandene Produkt nur in sehr geringer Ausbeute an der Oberfläche der  $S_4N_4$  Körner entstanden ist.

Um eine homogenere und vollständige Reaktion zwischen  $S_4N_4$  und MTO zu ermöglichen, wurde die Reaktion zusätzlich nasschemisch in Methylenchlorid durchgeführt.

#### **Nasschemische Reaktion von $S_4N_4$ mit MTO**

Die Reaktion von  $S_4N_4$  mit MTO wurde in Methylenchlorid bei Raumtemperatur und mit einem molaren Verhältnis von  $S_4N_4$  zu MTO von 1,9:1 durchgeführt. Das feine schwarz-braune, fein-pulvrige Produkt wurde mit Methylenchlorid gewaschen und filtriert, um Verunreinigungen durch nicht reaktiertes MTO oder  $S_4N_4$  zu entfernen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Elementar- und ICP-OES-Analysen sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

<b>Element</b>	<i>Gew%</i>	<i>Relativ zu Re</i>
<b>Re</b>	48,29	1
<b>C</b>	3,80	1,22
<b>H</b>	0,48	1,84
<b>O<sub>ber</sub></b>	10,16	2,44
<b>S</b>	22,43	2,7
<b>N</b>	14,84	4,09

Tabelle 19: Ergebnisse der Elementar- und ICP-OES-Analytik am Produkt aus der Reaktion zwischen  $S_4N_4$  und MTO.

Das Schwefel-Stickstoff Verhältnis von 1:1,5 unterscheidet sich deutlich von dem aus der Festkörper-Gasphasenreaktion von  $S_4N_4$  mit MTO (1,3:1). Die molaren Verhältnisse von C, H und O gegenüber Re sind bei der nasschemischen Reaktion wesentlich geringer. Trotzdem liegen sie mit Re:C:H:O mit 1:1,22:1,84:2,44 noch im Bereich von MTO bzw. *poly*-MTO. Die erniedrigten Werte von Sauerstoff lassen den Schluss zu, dass eventuell einige Sauerstoff durch Schwefel- oder Stickstoffatome substituiert wurden. Generell muss bei den Werten von Elementar- und ICP-OES-Analysen jedoch beachtet werden, dass Inhomogenitäten innerhalb der Probe zu großen Abweichungen führen können, da selbst gutes Mörsern der Proben keine 100%ige Homogenität garantieren kann. Gerade wenn man die Annahme zu-

grunde legt, dass bei der hier durchgeführten Reaktion eventuell mehr als ein Produkt entsteht, erschwert das die Auswertung dieser Daten.

Zur Klärung der Struktur der Verbindung bzw. der verschiedenen Verbindungen wurden Pulver-Röntgendiffraktionsstudien durchgeführt. Die Diffraktogramme weisen jedoch nur eine sehr schwache Intensität auf, so dass eine klare Bestimmung und Indizierung von Reflexen auf Grund des stark verrauschten Untergrunds nicht möglich ist. Offensichtlich besitzt das Produkt so gut wie keine Kristallinität und ist folglich röntgenamorph.

Die Resultate von durchgeführten ATR-IR-Spektroskopiestudien zeigt Abbildung 60.

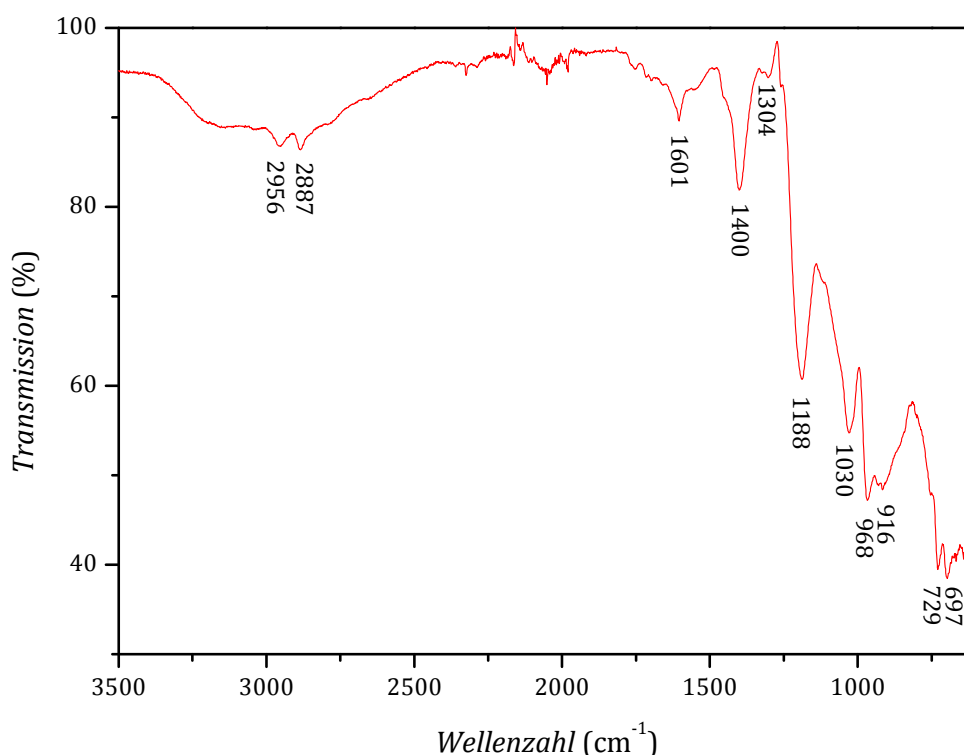


Abbildung 60: ATR-IR-Spektrum des Produktes aus der Reaktion von  $S_4N_4$  mit MTO in  $CH_2Cl_2$ .

Die Schwingungsbanden bei 697, 729, 916, 1304, 1400 und 1601  $cm^{-1}$  korrelieren gut mit den erwarteten intensitätsstärksten Schwingungen von  $S_4N_4$  aus [204] und eigenen Messungen. Die Banden bei 2956, 2887 weisen auf das Vorliegen einer  $CH_3$ -Gruppe hin, während die Banden bei 960 (w) und 924 (vs) eventuell den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von  $Re=O$ , wie sie in polymerem MTO beobachtet werden [45], zugeordnet werden können. Die Banden bei 1188 und 1030  $cm^{-1}$  können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Aus dem IR-Spektrum geht hervor, dass das grundlegende  $S_4N_4$ -

Strukturgerüst eventuell noch erhalten ist. Auf Grund der zusätzlich identifizierten Re-O Banden lässt sich das Vorliegen eines  $S_4N_4$ -MTO Adduktes vermuten.

Ein Nachweis der Bildung von Einkristallen eines 1:1 Adduktes aus  $S_4N_4$  und MTO durch eine stöchiometrische Umsetzung in  $CH_2Cl_2$  gelang nicht. Deshalb wurde der Reaktionsverlauf temperaturabhängig durch eine NMR-Spektroskopie-Studie untersucht. Hierfür wurden in einem NMR-Röhrchen äquimolare Mengen von  $S_4N_4$  und MTO in auf  $-30\text{ °C}$  gekühltem  $CD_2Cl_2$  gelöst und eine mögliche Reaktion In-Situ mit Hilfe von NMR-Spektroskopie-Studien verfolgt. Das Lösungsmittel wurde gekühlt, um eine mögliche Reaktion der Probe vor dem Einbau in das NMR-Spektrometer zu verhindern, bzw. zumindest zu verlangsamen. Vor dem Start der ersten Messung war die Lösung klar und leicht gelblich verfärbt. Das Ergebnis der NMR-Studie bei verschiedenen Temperaturen und nach verschiedenen Zeiten zeigt Abbildung 61.

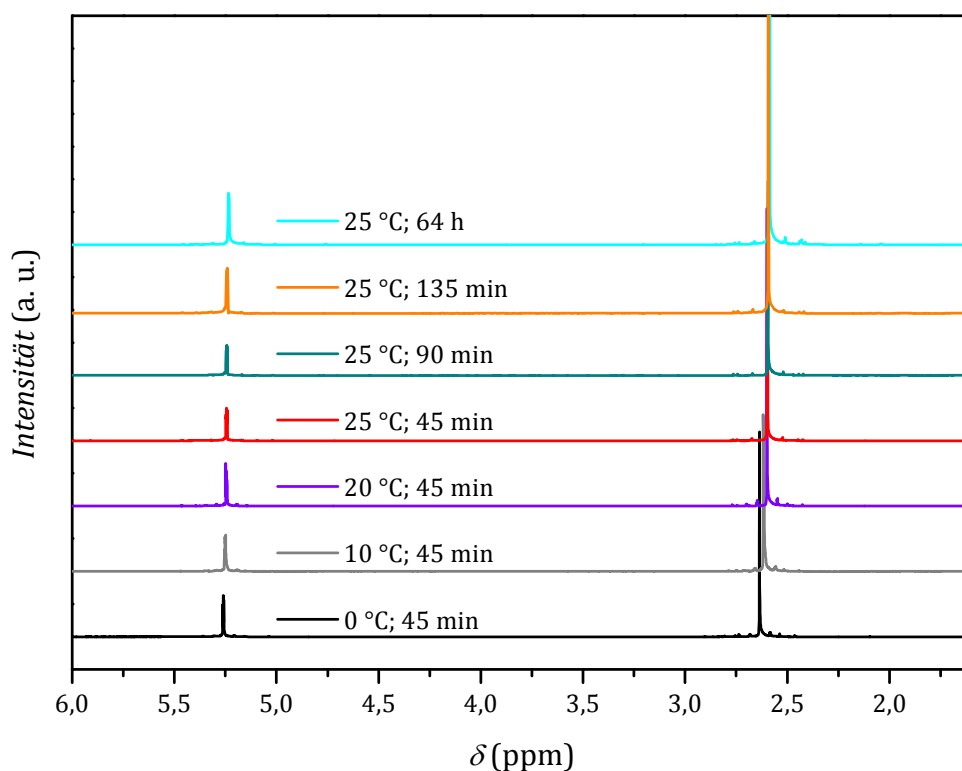


Abbildung 61: Temperaturabhängig gemessene NMR-Spektren der Reaktion  $S_4N_4$  mit MTO. Die Probe wurde vor der Messung die angegebene Zeit auf der jeweiligen Temperatur gehalten. Anschließend wurde die nächsthöhere Temperatur eingestellt. Das Verhältnis der integralen Peakintensitäten zwischen dem Methylgruppen-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2,6 ppm und dem Signal des Lösungsmittels bei 5,3 ppm betrug bei allen Messungen  $3,2 \pm 0,2$ .

Die Reaktionslösung änderte die Farbe bei einer Temperatur von  $25\text{ °C}$  innerhalb von 300 min von gelb über rot zu braun-schwarz und ein brauner Feststoff fiel aus. Wie in Abbildung

61 zu erkennen ist, kam es dabei jedoch zu keiner Änderung hinsichtlich der chemischen Verschiebung des Signales der Methylgruppe bei 2,6 ppm. Die leichte Verschiebung des Signales zu höheren Feldern mit Erhöhung der Temperatur ist auf thermische Effekte innerhalb des Lösungsmittels zurückzuführen und weist nicht auf eine Reaktion hin. Auch nach einer Reaktionszeit von 64 Stunden, nach welcher das gesamte NMR-Röhrchen innen mit einer schwarz-braunen, unlöslichen Schicht überzogen war, konnte keine Änderung des Spektrums nachgewiesen werden. Das Verhältnis der integralen Signalintensitäten zwischen Lösungsmittel- und Methylgruppensignal blieb über den gesamten Messzeitraum im Rahmen des Messfehlers konstant.

Diese NMR-Spektroskopie-Studie beweist zum einen die Abwesenheit eines stabilen  $S_4N_4$ -MTO-Adduktes über die gesamte Reaktionsdauer. Zudem liegt der Schluss nahe, dass es sich bei dem entstehenden Produkt primär um ein Zersetzungsprodukt von  $S_4N_4$  handelt. Dessen genaue Struktur kann anhand der vorliegenden Daten und auf Grund der speziellen Probencharakteristika, wie der absoluten Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und der Röntgenamorphität, nicht final geklärt werden.

### **Vergleich und Zusammenfassung**

Die Produkte aus Festkörper-Gasphasensynthese und Lösungsmittelsynthese unterscheiden sich hinsichtlich der Elementar- und ICP-OES-Analytik stark. Während man auf der einen Seite einen deutlichen Schwefelüberschuss von 1,3:1 erhält, enthält das andere Produkt einen Stickstoffüberschuss von 1,5:1. Auch die Verhältnisse von Rhenium zu den anderen Elementen variieren stark.

Während bei der Festkörper-Gasphasensynthese in den aufgenommenen Diffraktogrammen neben  $S_4N_4$  noch mindestens eine weitere kristalline Verbindung nachgewiesen werden kann, ist das Produkt aus der nasschemischen Syntheseroute vollständig röntgenamorph.

Die ATR-IR-Spektren der Festkörpersynthese und der Synthese in  $CH_2Cl_2$  zeigen eine relativ gute Übereinstimmung, was darauf schließen lässt, dass bei beiden Syntheserouten ein sehr ähnliches Produkt entsteht, welches eventuell durch verschiedene Nebenprodukte verunreinigt ist.

Beide Reaktionstypen laufen schon bei Raumtemperatur ab, was auf eine hohe Reaktivität zwischen MTO und  $S_4N_4$  hinweist. Diese ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie die Reaktivität zwischen  $S_3N_3Cl_3$  und MTO.

All diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die zu Grunde liegende Reaktion der Umsetzung von  $S_4N_4$  mit Zinn(II)-Salzen [211] ähnelt, aus welcher polymere, unlösliche Feststoffe der Zusammensetzung  $S_2N_2 \cdot SnX_2$  (mit  $X = Br, Cl, OMe, NMe_2$ ) resultieren. Die Struktur dieser Verbindungen wurde mit Hilfe der Zinn-119 Mössbauer-Spektroskopie-Methode untersucht, konnte jedoch von Das *et al.* nicht final geklärt werden. Abbildung 62 zeigt ein Modell für die Struktur dieser Verbindungsklasse.

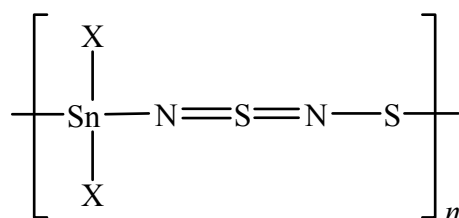


Abbildung 62: Mögliche polymere Struktur der Verbindung  $S_2N_2 \cdot SnX_2$  (mit  $X = Br, Cl, OMe, NMe_2$ ) [211].

Bei dem Produkt der Reaktion von  $S_4N_4$  mit MTO liegt eventuell eine ähnliche Struktur vor. Auf Grund der Unlöslichkeit des Produktes in gängigen organischen Lösungsmitteln war eine endgültige Aufklärung jedoch bisher nicht erfolgreich. Vermutlich könnten hier Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen entscheidende Hinweise auf die Struktur liefern. Diese waren im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr möglich.



## 6 Experimenteller Teil

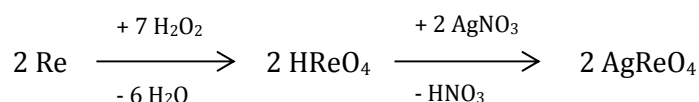
In diesem Kapitel werden die Synthesen der Vorstufen und Endprodukte aller in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen beschrieben. Sofern nicht ausdrücklich erwähnt, wurden sämtliche Syntheseschritte unter Schutzgas durchgeführt. Hierfür wurde entweder in einer Schutzgashandschuhbox unter Argon oder an einer Schlenkline unter Anwendung von Standard-Schlenktechnik unter Stickstoff oder Argon gearbeitet. Die Trocknung oder spezielle Lagerung von Reagenzien und Lösungsmitteln wird im Kapitel „Chemikalienübersicht“ beschrieben.

### 6.1 MTO-Synthese

Da die ursprüngliche MTO-Synthese von Herrmann *et al.* [212] das recht giftige Tetramethylzinn benötigt und eine niedrigere Ausbeute liefert, wurde MTO gemäß [30] synthetisiert.

#### 1.Schritt: Synthese von $\text{AgReO}_4$

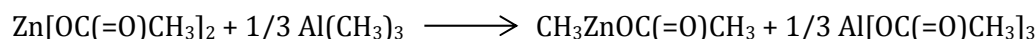
10 g (53,7 mmol) Rhenium wurden in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Im Verlauf von 2 h wurden in 5 Portionen 100 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu getropft. Es entstand Perrheniumsäure ( $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Das Rühren wurde für eine Stunde fortgesetzt und anschließend überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Hilfe eines Wasserbades bei 80 °C entfernt. Die klare Lösung wurde nach dem Filtrieren durch einen D3-Glasfilter mit 10 g  $\text{AgNO}_3$  (58,9 mmol) versetzt. Das ausgefallene  $\text{AgReO}_4$  wurde filtriert und zuerst mit 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließend 100 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde in einen Schlenk überführt und für Stunden unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute lag bei ca. 17 g (48 mmol; ca. 90 %).



#### 2. Schritt: Synthese von $\text{CH}_3\text{ZnOC(=O)CH}_3$ (Methylzinkacetat; MZA)

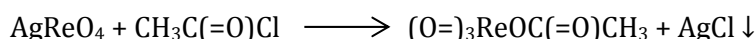
11,1 g (60,6 mmol)  $\text{Zn}[\text{OC(=O)CH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden für 5 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet und der Kristallwasserverlust anschließend gravimetrisch bestimmt. Das entwässerte Zinkacetat wurde in 50 ml Toluol suspendiert und bei -10 °C tropfenweise mit 10,6 ml (20,2 mmol) Trimethylaluminium (2,0 M in Toluol) versetzt. Anschließend wurde die Reaktion 5

Stunden bei -10 °C gerührt und die Suspension danach mit einer Filter besetzten Kanüle filtriert. Die Lösung wurde bei -30 °C gelagert, um die Reaktivität der Methylgruppen zu erhalten.

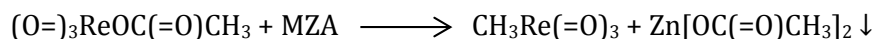


### 3. Schritt: Synthese von $\text{CH}_3\text{ReO}_3$

16 g  $\text{AgReO}_4$  wurden in 150 ml Acetonitril gelöst, vorsichtig mit 3,2 ml frisch destilliertem  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$  versetzt und die Lösung für 30 min gerührt.



Mit Hilfe eine Filter besetzten Kanüle wurde das ausgefallene  $\text{AgCl}$  abfiltriert und die helle, leicht gelbliche Reaktionslösung tropfenweise mit 2 Äquivalenten Methylzinkacetat (in Toluol) versetzt. Es erfolgten über die Reaktionszeit von 60 min eine Rotfärbung der Reaktionslösung und das gleichzeitige Ausfallen von  $\text{Zn}[\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$ . Die Lösung wurde filtriert und anschließend vorsichtig im Vakuum bis zur Trocknung eingeengt.



Das Produkt wurde anschließend durch 3-malige Sublimation bei 60 °C und einem Druck von  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar gereinigt. Die Ausbeute betrug 6,7 g (60 %) und lag damit deutlich unter dem in [30] publizierten Wert von ca. 90 %.

Die Reinheit des Produktes wurde mittels IR- und NMR-Spektroskopie überprüft.

$^1\text{H}$ -NMR (400,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,64$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

ATR-IR: Das IR-Spektrum des Produktes wurde auf einer ATR-IR-Einheit gemessen. Das erhaltene Spektrum wurde sowohl mit Literaturwerten [213, 214, 50] als auch mit einkristallinem MTO (gemessen in Transmission in KBr-Presslingen) hinsichtlich der Bandenlagen und relativen Bandenintensitäten verglichen (siehe Abbildung 63). Die IR-Spektren des Pulvers und der Einkristall-Messungen sind dabei in sich und im Vergleich mit den Literaturwerten konsistent.

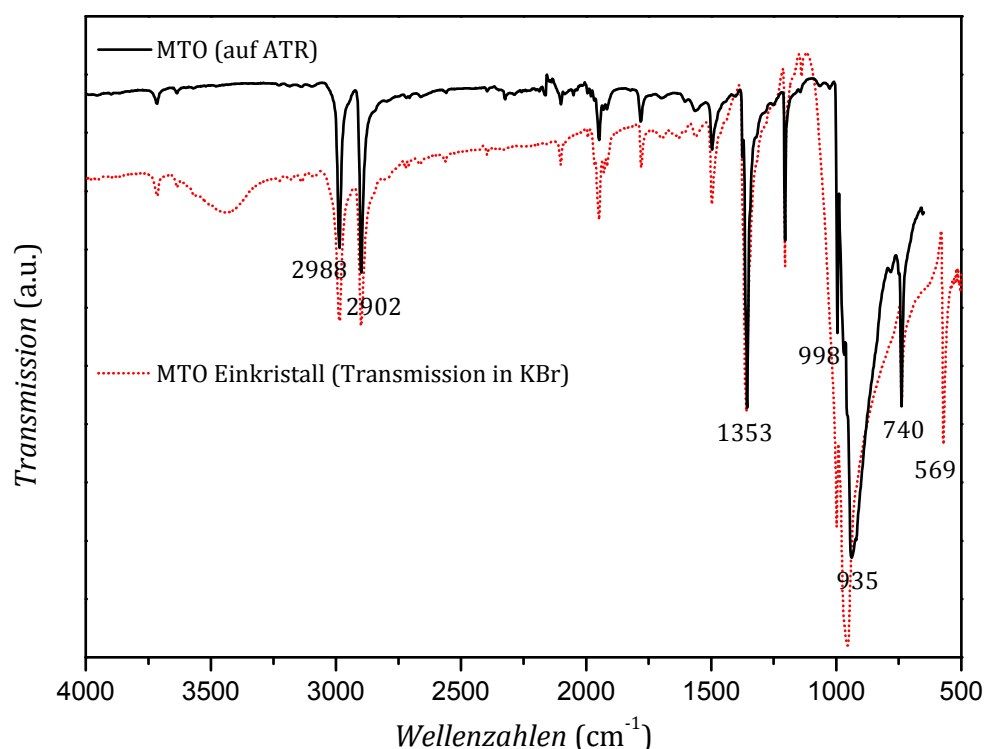


Abbildung 63: IR-Spektren von polykristallinem MTO (gemessen auf einer ATR-Einheit) und MTO-Einkristallen (gemessen in KBr-Presslingen in Transmission).

## 6.2 Synthese von (Bisamin)methyltrioxorhenium

Für die Gewinnung von  $\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{NH}_3)_2$  wurden in einen Schlenk mit 300 mg MTO 35 ml Ammoniak einkondensiert und die entstehende gelbe Lösung für 2 h gerührt. Anschließend wurde der Ammoniak bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  abgezogen und das resultierende gelbe Pulver analysiert.

Die Reinheit des Produktes wurde mittels IR- und NMR-Spektroskopie-Studien überprüft.

$^1\text{H}$ -NMR (400,4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0,96$  (s, 6H,  $\text{NH}_3$ ),  $\delta = 2,08$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

ATR-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3365w, 3312m, 3239m, 3146m, 2910w, 1605ms, 1408w, 1389w, 1263ms, 1233s, 1202m, 1193m, 958m, 930vs, 912vs, 899vs, 820s, 810s, 754vs, 720s, 678s.

Zur Gewinnung von Einkristallen wurde das Produkt bei RT in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Das Pulver war dabei nur partiell löslich. Die Waschlösung war nur leicht gelblich gefärbt und wurde nach dem Filtrieren bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in einem verschlossenen Kolben im Kühlschrank gelagert. Dort wuchsen innerhalb von 1 h sehr viele nur schwach gelb gefärbte Kristalle an der Glaswand des Kolbens.

### 6.3 Synthese von keramischem MTO und Durchführung der Interkalationen

#### 6.3.1 *Probensynthese: Keramisches MTO mit und ohne Interkalationen von CoCp<sub>2</sub>, FeCp<sub>2</sub> und NiCp<sub>2</sub>*

Für die Probenherstellung wurden die jeweiligen Mengen an MTO und Interkalat (CoCp<sub>2</sub>, FeCp<sub>2</sub> oder NiCp<sub>2</sub>) in der Argon-Box in einem Achat-Mörser fein vermahlen und mit Hilfe eines Trichters in Quarz-Glas-Ampullen transferiert. Diese wurden mit Parafilm luftdicht verschlossen. Außerhalb der Argon-Box wurden die Ampullen unter Vakuum mit Hilfe eines Knallgasbrenners luftdicht abgeschmolzen. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit von MTO wurde das Probengemisch während des Abschmelzvorgangs mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Ampullen wurden daraufhin in einem auf 120 °C vorgeheizten Ofen für 2 Tage bei 120 °C getempert.

Die Ampullen wurden in einer Argon-Schutzgasbox geöffnet und die entstandenen Produkte chemisch und physikalisch charakterisiert. Die Produkte waren unabhängig vom Interkalat und Interkalationsgrad hart und spröde. Lediglich in der farblichen Erscheinung waren Unterschiede von goldbronze-glänzend bis schwarz zu beobachten.

Für die Durchführung der IR-Transmissions-Messungen wurden je 3-4 mg der spröden Produkte unter Argon zusammen mit 400 mg wasserfreiem Kaliumbromid fein vermörsert und bei einem Druck von 9 Tonnen zu Presslingen mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Dicke von ca. 1 mm verdichtet.

#### 6.3.2 *Probenübersicht: keramisches MTO mit Interkalaten*

Tabelle 20 zeigt eine Übersicht der hergestellten Proben von keramischem MTO mit den verschiedenen Interkalaten und Interkalatgehalten.

Interkalat	Einwaage Interkalat [Mol %]	Menge Interkalat im Produkt [Mol %]	Methylgruppengehalt [%]	Probenfärbung
-	0	0	81	gold-bronze
CoCp <sub>2</sub>	5	5	76	gold-bronze
CoCp <sub>2</sub>	10	10	62	gold-bronze
CoCp <sub>2</sub>	15	14	76	schwarz; metallisch glänzend
CoCp <sub>2</sub>	18	18	73	schwarz; metallisch glänzend
CoCp <sub>2</sub>	21	21	83	schwarz; metallisch glänzend
CoCp <sub>2</sub>	49	48	61	schwarz; matt
CoCp <sub>2</sub>	60	58	68	schwarz; matt
CoCp <sub>2</sub>	80	79	64	schwarz; matt
FeCp <sub>2</sub>	1	1	91	gold-bronze
FeCp <sub>2</sub>	10	10	85	gold-bronze
NiCp <sub>2</sub>	1	1	72	gold-bronze
NiCp <sub>2</sub>	10	7	82	grünliche und gold-bronzene Bereiche
NiCp <sub>2</sub>	30	22	78	grünliche und gold-bronzene Bereiche
NiCp <sub>2</sub>	50	18	75	stark grünlich

Tabelle 20: Übersicht über die hergestellten Proben von keramischem MTO mit den verschiedenen Interkalaten und Interkalatgehalten. Die Interkalatgehalte wurden durch ICP-OES-Studien bestimmt, der Gehalt der verbliebenen Rest-Methylgruppen durch elementaranalytische Untersuchungen.

An der Probe mit 58 % CoCp<sub>2</sub> wurde versucht, nicht reagiertes überschüssiges Cobaltocen in einer Soxhletapparatur zu extrahieren. Hierzu wurden 300 mg Probe für 48 h mit Toluol extrahiert. Mit Hilfe von NMR- und GC-MS-Studien konnten dabei im Extrakt keine chemischen Verbindungen isoliert und charakterisiert werden.

Die mit NiCp<sub>2</sub> interkalierten Proben wiesen eine sehr geringe Homogenität im Hinblick auf die Verteilung des NiCp<sub>2</sub> auf. Ein Teil des NiCp<sub>2</sub> war an die Wand der Quarzampullen sublimiert, der Rest bildete grüne Bereiche von NiCp<sub>2</sub> im Endprodukt.

### 6.3.3 *Synthese dünner Schichten von keramischem MTO*

Die Abscheidungen von reinem keramischem MTO und mit  $\text{CoCp}_2$  interkalierten Proben in Form von dünnen Schichten wurden in dem in Abbildung 64 gezeigten Ofen durchgeführt.

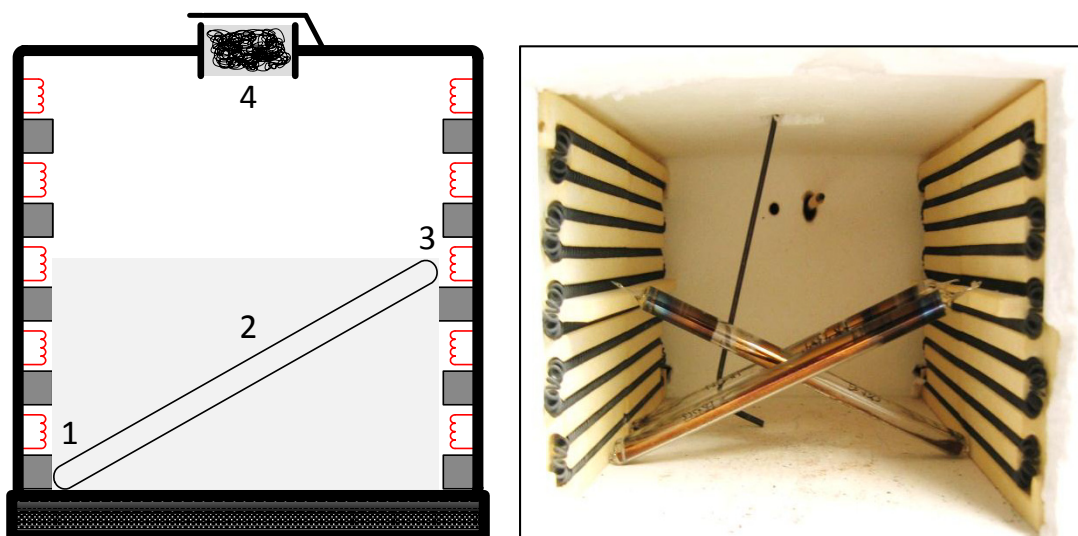


Abbildung 64: Schematische Darstellung und Fotografie des Ofens für die Abscheidung von keramischem MTO Schichten innerhalb einer Quarzampulle. Die Zahlen 1-3 geben verschiedene Temperaturbereiche an. Bei Nummer 4 befindet sich ein Gasauslass, welcher einerseits locker mit Temperatur beständiger Wolle gefüllt und andererseits mit einer Blende versehen ist, die geöffnet oder geschlossen werden kann. Über diese Kombination lässt sich gezielt ein Temperaturgradient entlang der Quarzampulle einstellen.

Der in Abbildung 64 gezeigte Ofen wies bei 120 °C Heiztemperatur an den Punkten 1 und 3 eine Temperatur von  $120 \pm 1$  °C und am Punkt 2 in der Mitte der Ampullen  $115 \pm 2$  °C auf. Dieser Gradient lag auch bei 90 °C in derselben Größenordnung von  $5 \pm 1$  °C. Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines Messfühlers bestimmt, welcher durch die Öffnung im oberen Teil des Ofens eingeführt wurde. Die Öffnung war mit temperaturbeständiger Watte verschlossen, um das Messergebnis nicht zu verfälschen.

Für die Beschichtungen wurden 400 mg MTO mit der entsprechenden Menge des Interkalats unter Vakuum in einer Quarzampulle auf eine Länge von ca. 18 cm abgeschmolzen. Während des Abschmelzvorgangs wurde das vorher gemörserte Material mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um ein Abdampfen zu verhindern.

Anschließend wurden die Ampullen in den Ofen überführt und die Temperatur des Ofens langsam bis zur benötigten Temperatur erhöht, welche maximal 120 °C betrug. Es spielte dabei keine Rolle, ob die Ampullen in den kalten oder den bereits vorgeheizten Ofen eingebracht wurden.

Tabelle 21 zeigt eine Übersicht über die hergestellten k-MTO Schichten mit Angabe der Interkalate, Interkalationsgehalte und der jeweils benötigten Temperaturen.

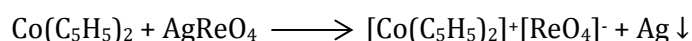
Interkalat	Einwaage Interkalat [Mol%]	Menge Interkalat in der Schicht [Mol%]	Benötigte Temperatur [° C]	Beobachtungen
-	0	0	110	
CoCp <sub>2</sub>	1	2,5	90	
CoCp <sub>2</sub>	2,5	3,5	90	
CoCp <sub>2</sub>	5	-	90	Abgeschiedene Menge zu gering für einen Co-Nachweis
CoCp <sub>2</sub>	10	9,0	90	
FeCp <sub>2</sub>	1	9,2	110	
FeCp <sub>2</sub>	10	9,3	110	
NiCp <sub>2</sub>	10	16,2	110	Schon ab 70 °C wächst eine grüne Beschichtung in der Ampulle
NiCp <sub>2</sub>	30	44,9	110	Schon ab 70 °C wächst eine grüne Beschichtung in der Ampulle

Tabelle 21: Übersicht über die abgeschiedenen Schichten von keramischem MTO mit den verschiedenen Interkalaten und Interkalatgehalten. Die Interkalatgehalte wurden durch ICP-OES-Studien bestimmt. Da für die Analytik die gesamte Beschichtung verwendet werden musste, kann keine Aussage über die Homogenität der Interkalatverteilung gemacht werden.

Die Schichten waren teilweise so dünn (wenige µm), dass die erhaltene Produktmenge für den Nachweis von interkalierten Stoffen durch ICP-OES-Studien nicht ausreichte. Die messbaren Schichtdicken bewegten sich in einem Rahmen von 10 µm bis 0,5 mm und wurden bestmöglich mit Hilfe eines Lichtmikroskops oder einer Mikrometerschraube bestimmt. Die Masse der kompletten Beschichtungen betrug jeweils zwischen 2 und 5 mg.

#### 6.4 Synthese von [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

[Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Cobaltocenium-Perrhenat) wurde analog zur Synthese des Cobaltocenium-Salzes [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> gemäß [60] dargestellt.



204 mg (1,08 mmol)  $\text{CoCp}_2$  und 387 mg (1,08 mmol)  $\text{AgReO}_4$  wurden in separaten Schlenks in je 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die  $\text{AgReO}_4$  Lösung wurde mit Hilfe einer Kanüle zur Cobaltocen Lösung transferiert und die Lösung 1 h gerührt. Die gelb-orange Lösung wurde zur Entfernung von ausgefallenem Silber filtriert und die resultierende Lösung in einem Reagenzglas vorsichtig mit 30 ml Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich im Laufe einer Woche Einkristalle für Röntgendiffraktionsstudien.

Die Stöchiometrie des Produktes wurde durch ICP-OES- und EA-Messungen überprüft (siehe Tabelle 22).

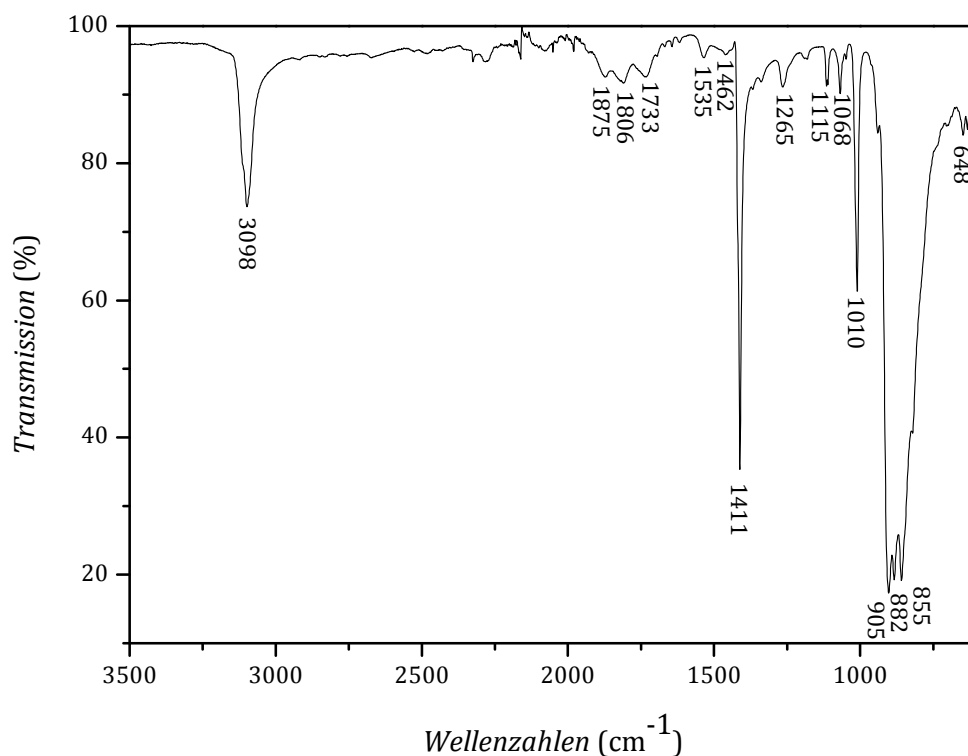
Element	Theoretische Zusammensetzung [mol %]	Ergebnisse ICP-OES bzw. EA [mol %]	Abweichung
Re	42,4	41,6	1,9 %
Co	13,4	13,3	0,7 %
C	27,3	27,4	0,4 %
H	2,3	2,0	15 %
O	14,6	15,7 (berechnet)	7,5 %

Tabelle 22: Ergebnisse der ICP-OES- und EA-Messungen verglichen mit den theoretisch erwarteten Werten für  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{ReO}_4]^-$ . Die Abweichungen befinden sich dabei innerhalb der Mess- und Wägegenauigkeit. Der Sauerstoffwert konnte mit dem zur Verfügung stehenden Gerät für die Elementaranalyse nicht bestimmt werden und beruht auf der Annahme, dass das Produkt keine Verunreinigungen durch andere Atomsorten als den aufgeführten aufweist.

Das charakteristische IR-Spektrum  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{ReO}_4]^-$  wurde auf einer ATR-IR-Einheit gemessen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 65 dargestellt. Damit ergeben sich für folgende Schwingungsbanden im mittleren IR-Bereich:

ATR-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3098 \text{ m}$ ,  $1875 \text{ w}$ ,  $1806 \text{ w}$ ,  $1733 \text{ w}$ ,  $1535 \text{ w}$ ,  $1462 \text{ w}$ ,  $1411 \text{ s}$ ,  $1265 \text{ w}$ ,  $1186 \text{ vw}$ ,  $1115 \text{ mw}$ ,  $1068 \text{ mw}$ ,  $1010 \text{ m}$ ,  $939 \text{ w sh}$ ,  $905 \text{ vs}$ ,  $882 \text{ vs}$ ,  $855 \text{ vs}$ ,  $818 \text{ vw sh}$ ,  $648 \text{ w}$ .



Abbildung 65: ATR-IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{ReO}_4]^-$ .

Eine Zuordnung der charakteristischen Banden zu den einzelnen Schwingungsmoden der Bindungen erfolgt in Tabelle 23.

Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
3098	$\nu$ (C-H)
1411, 1115, 1068	$\nu$ (C-C), $\delta$ (C-H)
1010	$\delta$ (C-H)
905	$\nu$ (Re=O)
882	$\delta$ (C-H)
855	$\delta$ (C-C-C)

Tabelle 23: Frequenzen im IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{ReO}_4]^-$ . Die Zuordnung der Schwingungsmoden erfolgt anhand der Untersuchungen an Cobaltocenium-Salzen in [45] und [215].

Ein wichtiges Indiz stellt das Fehlen von Banden im Bereich zwischen 750 und 790  $\text{cm}^{-1}$  dar. Dies weist darauf hin, dass sämtliches Cobaltocen in der oxidierten Cobaltocenium-Form vorliegt [216].

### 6.5 Synthese von Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)trioxorhenium

Das Bphen-MTO-Basenaddukt ( $C_{25}H_{19}N_2O_3Re$ ) wurde ähnlich der Beschreibung von Ferreira *et al.* [80] dargestellt. Dessen erwartete Struktur ist in Abbildung 66 dargestellt.

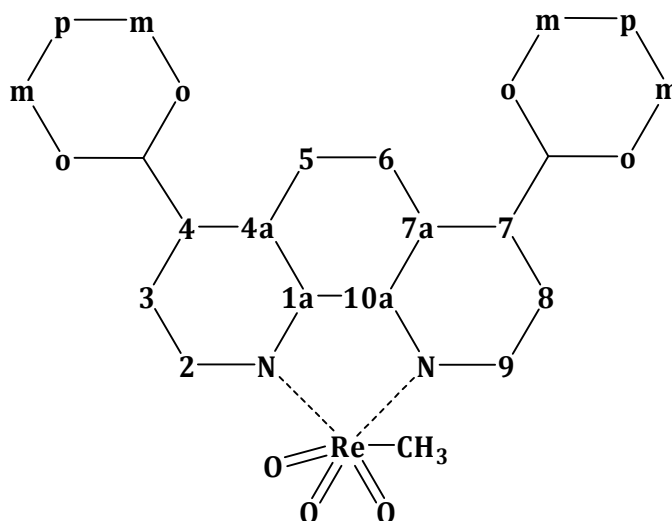


Abbildung 66: Erwartete Struktur des Bphen-MTO-Basenadduktes. Für die Auswertung der NMR-Spektren werden die Kohlenstoffatome des Phenylrings mit ortho (o), meta (m) und para (p) und die restlichen C-Atome entsprechend der gültigen Nomenklatur mit Zahlen gekennzeichnet.

330 mg (1 mmol) Bphen wurden mit 250 mg (1 mmol) MTO in 10 ml  $CH_2Cl_2$  für 16 h umgesetzt. Die entstandene gelbe Lösung wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}C$  gekühlt, im Vakuum auf 3-4 ml eingengt, das ausgefallene Produkt filtriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 210 mg (36 %). Das Produkt wurde in wenig  $CH_2Cl_2$  bzw. THF aufgenommen und bei  $-30\text{ }^{\circ}C$  auskristallisiert.

Beim Erhitzen in offener Kapillare begann sich die Probe oberhalb von  $118\text{ }^{\circ}C$  schwarz zu verfärben, was auf Polymerisationsvorgänge schließen lässt.

Das Produkt wurde mit Hilfe von  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopieuntersuchungen charakterisiert. Es zeigt eine hohe Tendenz zum Einschluss von Kristalllösungsmitteln. Die NMR-Spektren zeigen pro  $(CH_3ReO_3)(C_{24}H_{16}N_2)$ -Einheit immer die Gegenwart von zusammen 0,5 Äquivalenten Lösungsmittel ( $CH_2Cl_2$  ( $\delta = 5,30\text{ ppm}$ ) bzw. THF ( $\delta = 1,85\text{ ppm}$ ,  $\delta = 3,75\text{ ppm}$ )). Dies wurde durch die Auswertung der Integralintensitäten ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten [80].

$^1\text{H}$ -NMR (400,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 1,12 (s, 3H,  $\text{ReCH}_3$ ), 7,56 (m, 2H, p-phenyl), 7,61 (m, 8H, o-,m-phenyl), 7,88 (d, 2H, H3 H8), 8,10 (s, 2H, H5 H6), 9,45 (d, 2H, H2 H9).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100,7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 25,8 ( $\text{ReCH}_3$ ), 125,9 (C3 C5 C6 C8), 129,4 und 129,8 (o-m-phenyl), 130,1 (p-phenyl), 135,9 und 142,2 (C4 C4a C7 C7a), 148,7 (C2 C9), 152,3 (C1a C10a).

Auch die Ergebnisse aus ATR-IR-Spektroskopieuntersuchungen stimmen gut mit den in [80] publizierten Werten überein.

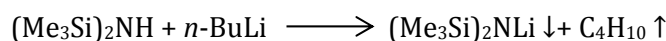
ATR-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 3053 w, 2973 w, 1620 m, 1597 m, 1559 m, 1518 ms, 1493 m, 1421 ms, 1394 m, 1261 w, 1231 ms, 1061 m, 941 vs, 916 vs, 901 vs, 850 s, 835 vs, 809 ms, 763 s, 737 s, 701 vs.

### 6.6 Synthese von $\text{S}_4\text{N}_4$

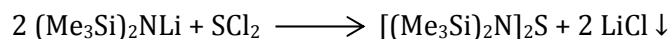
Die Standard-Synthese von  $\text{S}_4\text{N}_4$  [217] beinhaltet die Umsetzung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  mit gasförmigem Chlor in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und die anschließende Reaktion des Produktes mit gasförmigem Ammoniak. Die Ausbeute dieser Synthese ist mit ca. 70 % sehr hoch, allerdings ist das Produkt auf Grund der schwer zu steuernden Reaktionsbedingungen stark mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , S und  $\text{S}_7\text{NH}$  verunreinigt. Die Aufreinigung erwies sich als sehr aufwendig und das Ergebnis war nicht zufriedenstellend, da für die weiteren Reaktionen und Versuche sehr reines  $\text{S}_4\text{N}_4$  benötigt wurde. Deshalb wurde die alternative Synthese von Maaninen *et al.* [218] durchgeführt, welche zwar eine geringere Ausbeute, dafür aber ein sehr viel saubereres Produkt liefert.

Zuerst wurde  $\text{SCL}_2$  dargestellt [175]. Durch einen Kolben mit 20 ml  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurde über 2 Stunden ein starker Strom Chlorgas geleitet. Als Katalysator wurden der Reaktion zuvor 2 g  $\text{FeCl}_3$  zugesetzt. Die gelbe Lösung änderte sich dabei von gelb zu tiefrot. Das erhaltene Produkt wurde zur Trennung des Produktes  $\text{SCL}_2$  von nicht reagiertem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei 60 °C destilliert. Das entstehende  $\text{SCL}_2$  ist thermisch nur mäßig stabil, weswegen es auch bei -30 °C nur für 2 - 3 Tage gelagert werden kann. Eine Stabilisierung des  $\text{SCL}_2$  erfolgte durch die Zugabe von 3 ml  $\text{PCl}_3$  vor der Lagerung.

Zu 25,9 ml (0,15 mol) Hexamethyldisilazan in 250 ml Diethylether wurden unter Kühlung im Eisbad 50 ml (0,15 mol)  $n\text{-BuLi}$  (2,5 M in Hexan) getropft und anschließend 1 h gerührt. Dabei fiel ein weißer Feststoff  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  aus.

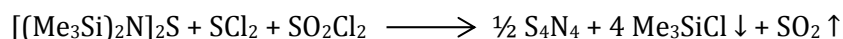


Die Suspension wurde auf -80 °C gekühlt und tropfenweise mit 4,0 ml SCl<sub>2</sub> in 150 ml Diethylether versetzt. Nach Beendigung der Zugabe erwärmte sich der Kolben über 12 h unter Rühren im Kühlbad.



Die orange Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der zurückbleibende Feststoff bei 96 °C und  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar destilliert. Die Ausbeute lag bei 17,5 g  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$ .

Das Produkt wurde in 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden zur Lösung über 2 h 3,2 ml SCl<sub>2</sub> und 4 ml SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 240 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft.



Nach Beendigung der Zugabe erwärmte sich der Kolben über 16 h unter Rühren im Kühlbad. Die Lösung wurde filtriert und anschließend im Vakuum bis zur Trocknung eingeeengt. Es blieb ein orange-brauner Rückstand, der in 250 ml Toluol aufgenommen wurde. Aus diesem wurden in mehreren Schritten bei -20 °C 1,7 g S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> in Form von dünnen orangen Nadeln auskristallisiert. Die Ausbeute der Synthese betrug ca. 30%.

Die hohe Reinheit des Produktes wurde durch ATR-IR-Spektroskopiemessungen [204], Pulverdiffraktionsstudien [117] und Elementaranalytik überprüft und bestätigt.

Ergebnis Elementaranalytik: S: 69,6 Gew%; N: 30,1 Gew% (kein Nachweis von signifikanten C oder H Mengen; theoretische Werte: S: 69,6 Gew% N: 30,4 Gew%).

### 6.7 (SN)<sub>x</sub>-Synthese: thermisches Cracken von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> über Ag-Wolle

Für die Synthese von (SN)<sub>x</sub> Einkristallen kam eine abgewandelte Form der Glasapparatur aus [93] zum Einsatz. Bei dieser war an den beiden U-Rohren zusätzlich am oberen Ende je ein NS14 Normschliff angebracht, um nach Beendigung der Synthese einen besseren Zugang zum Produkt zu erhalten. Ein Skizze der verwendeten Apparatur zeigt Abbildung 67.

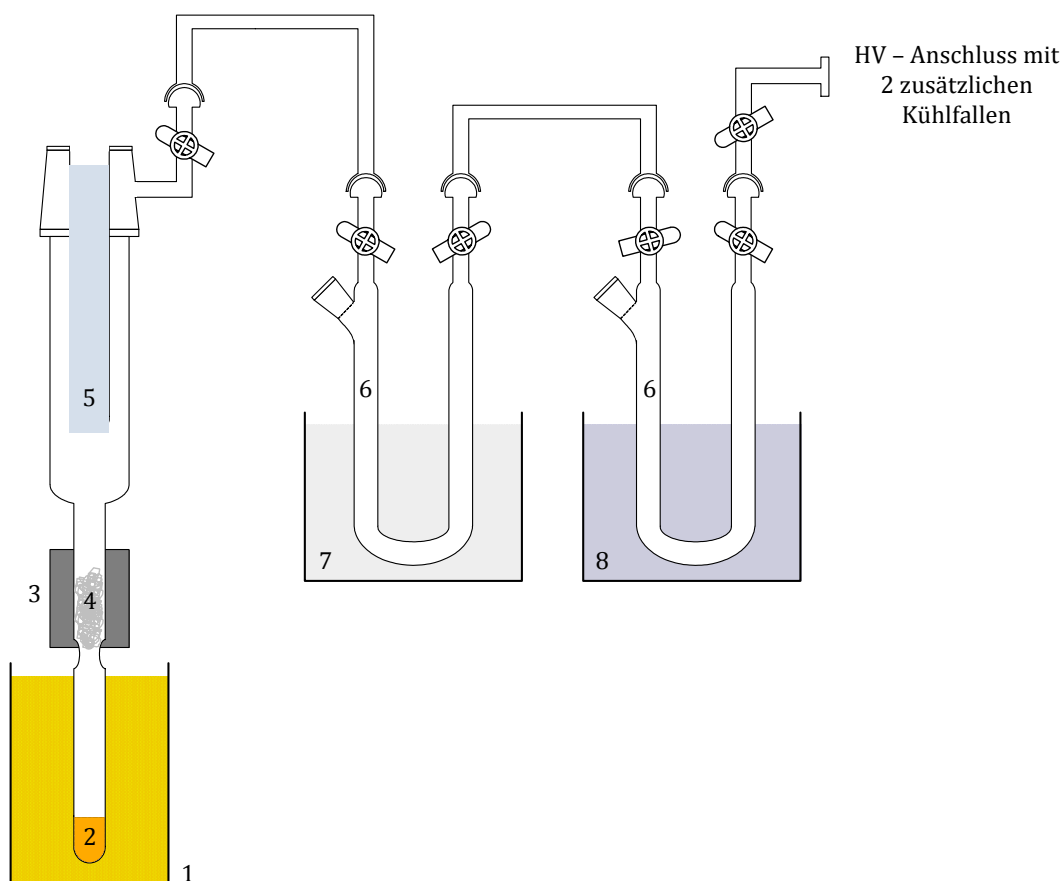


Abbildung 67: Glasapparatur zur Synthese von  $(\text{SN})_x$  durch thermisches Cracken von  $\text{S}_4\text{N}_4$  über Silberwolle. 1) Ölbad bei 80 °C; 2) gemörsertes  $\text{S}_4\text{N}_4$ ; 3) elektrischer Heizmantel bei 300 °C; 4) dicht gepackte Silberwolle; 5) Kühlfinger mit flüssigem  $\text{N}_2$ ; 6) U-Rohr für die Abscheidung und Kristallisation der  $(\text{SN})_x$  Einkristalle inkl. zusätzlichem NS14 Schliff; 7) Eisbad bei ca. 0 °C; 8) Kühlbad mit flüssigem  $\text{N}_2$ . Der Anschluss an die Turbomolekularpumpe erfolgte über eine KF16 Flanschverbindung mit 2 zusätzlichen  $\text{N}_2$  gekühlten Kühlfallen.

Auf Grund der Explosivität von  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $\text{S}_2\text{N}_2$  wurde bei der Durchführung darauf geachtet, alle nötigen Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen. So wurden beim Mörsern von  $\text{S}_4\text{N}_4$  zum einen nur Mengen von weniger als 20 mg auf einmal in einem Achat-Mörser vermahlen und zum anderen wurde auf den Einsatz von Metallspateln verzichtet. Zusätzlich kamen spezielle Handschuhe und Unterarmschoner aus Kevlar-Gewebe, Gehörschutz und ein Voll-Gesichtsschutz zum Einsatz.

Vor Versuchsbeginn wurde die Apparatur unter Schutzgas mit 650 mg fein gemörsertem  $\text{S}_4\text{N}_4$  und 570 mg Silberwolle befüllt. Die Silberwolle war dabei auf einer Länge von ca. 4 cm dicht gepackt. Die Anlage wurde bis zu einem Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert und anschließend die Silberwolle mit Hilfe einer elektrischen Heizung auf 300 °C erwärmt. Der Vakuumhahn blieb für die gesamte Dauer der Reaktion geöffnet. Durch langsames Erhitzen

auf 80 °C und anschließendes Temperieren für 24 h mit Hilfe eines Ölbad es wurde  $S_4N_4$  Dampf durch die Silberwolle geleitet und das entstehende  $S_2N_2$  an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger abgeschieden. Dieser bekam bereits nach 30 min einen schwachen orange farbenen Überzug, welcher über den Verlauf der Reaktion zu rot-braun wechselte. Nach Ablauf der 24 Stunden wurde die Kühlung entfernt und die erste der beiden nachgeschalteten U-förmigen Kühlfallen mit Eis sowie die zweite mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Bereits nach wenigen Minuten war zu erkennen, dass sich im mit Eis gekühlten Rohr weiße Kristalle bildeten. Im nachfolgenden mit Stickstoff gekühlten Rohr entstand ein rot-oranger Belag aus verschiedenen flüchtigen Nebenprodukten wie  $S_4N_2$ . Nach 3 Stunden wurden die Kühlfallen vakuumdicht verschlossen, von der Anlage entfernt und für 2 Tage in einem Eisbad gelagert. Bereits nach dieser Zeit konnte eine Schwarzfärbung der ursprünglich farblosen Kristalle beobachtet werden. Im weiteren Verlauf wurden die Kühlfallen auf Raumtemperatur erwärmt und bis zum Ende der Polymerisation mindestens 2 weitere Wochen bei Raumtemperatur gelagert.

Als Produkt wurden 200 mg goldfarbene  $(SN)_x$ -Einkristalle erhalten (Ausbeute: 31 %).

Ergebnis Elementaranalytik: S: 70,0 Gew%; N: 30,0 Gew% (keine C oder H Verunreinigungen; theoretische Werte: S: 69,6 Gew%; N: 30,4 Gew%)

Ansatz 1: Die Proben dieses Ansatzes waren bei der Durchführung der physikalischen Messungen nur wenige Wochen alt. Die Polymerisationszeit betrug 2 Wochen.

Ansatz 2: Die Proben aus Ansatz 2 wurden vor der Durchführung der physikalischen Messungen für ca. 10 Jahre unter Schutzgas gelagert. Dabei konnten weder optisch, noch analytisch oder auf Grund der physikalischen Messungen Alterungserscheinungen festgestellt werden. Die Einkristalle wurden von Herrn Professor Dr. Jack Passmore von der Universität von New Brunswick in Kanada hergestellt.

Die Gewinnung von  $S_2N_2$  Kristallen für die in Kapitel 3.5 beschriebenen in-situ-Polymerisationsexperimente auf einem Einkristalldiffraktometer ist in Folgendem beschrieben:

Es wurde der in Abbildung 67 gezeigte Aufbau verwendet und die Synthese von  $S_2N_2$  erfolgte analog der vorherigen Beschreibung. Nach der 3-stündigen Sublimation von  $S_2N_2$  von Kühlfinger 5 in das Eis-gekühlte U-Rohr wurde dieses dicht verschlossen, unter weiterer Kühlung im Eisbad von der Anlage entfernt und an eine mit Argon-Gas betriebene Schlenk-Apparatur angeflanscht. Unter Argon-Gegenstrom wurde der NS14 Schliff des U-Rohrs mit einer Filter-besetzten Kunststoffkanüle in einem Septum bestückt. Über das Septum wurden

3 mal je 10 ml auf -30 °C gekühlter, trockener Diethylether zugegeben und die entstehende Waschlösung mit Hilfe der Kanüle in einen gekühlten Kolben kanüliert. Dieser wurde nach Beendigung der Filtration luftdicht verschlossen und im Kühlschrank einer Schutzgasbox bei -30 °C gelagert. Durch langsame Aufkonzentration der Lösung bei -30 °C konnten farblose Kristalle von  $S_2N_2$  gewonnen werden.

### 6.8 $(SN)_x$ -Synthese: Hydrolyse von $S_3N_3Cl_3$

Die Hydrolyse von  $S_3N_3Cl_3$  in  $H_2O$  wurde grundsätzlich gemäß [99] durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen (Verhältnis  $H_2O$  zu  $S_3N_3Cl_3$ , Zusatz von  $Na_2S_2O_3$  im  $H_2O$  bei der Synthese) und verschiedener Extraktionsmethoden auf Reinheit und Ausbeute untersucht.

Das  $S_3N_3Cl_3$  wurde mit Hilfe eines Mörsers unter Schutzgas pulverisiert und anschließend über einen Zeitraum von 15 min in kleinen Portionen in einen im Eisbad gekühlten Schlenk mit stark gerührtem Wasser eingetragen. Das Wasser nahm sofort eine gelb-grüne Farbe an und ein schwarzes, flockiges Material fiel aus. Eine Gasbildung von  $SO_2$  war erkennbar. Nach Beendigung der Zugabe wurde das schwarze Pulver durch eine D4 Glasfritte filtriert und zuerst mit 1 l  $H_2O$  gewaschen. Die Waschlösung war gelb verfärbt. Anschließend wurde das Pulver langsam mit 1 l Aceton gewaschen; hierbei erhielt man eine orange Waschlösung, welche sich am Ende nur noch leicht verfärbte. Danach wurde das feine, schwarze Pulver über Stunden im Vakuum getrocknet und des Weiteren entweder mit  $CH_2Cl_2$  in einer Soxhletextraktionsapparatur (orange-rote Waschlösung) oder mit Hilfe eines speziellen Doppelschlenks mit  $SO_2$  (gelbe Waschlösung) gewaschen.

Abbildung 68 zeigt eine schematische Darstellung des Glasgerätes für die Extraktion mit  $SO_2$ . Vor Beginn der Extraktion wurde der Doppelschlenk mit einem Rührfisch pro Schlenkarm ausgestattet und mit Hilfe eines Heißluftföhns im Vakuum ausgeheizt. Das verunreinigte, pulverförmige  $(SN)_x$  wurde in einen der beiden Schlenkarme eingetragen, der Doppelschlenk mit dem Schlauch eines Vakuumverteilers verbunden und bis zu einem Druck von ca.  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar evakuiert. Ein weiterer Schlauch des Vakuumverteilers wurde mit der  $SO_2$ -Gasflasche verbunden und ebenfalls evakuiert. Um Verunreinigungen durch Feuchtigkeit zu entfernen, wurden die Schläuche mehrfach mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde der Vakuumverteiler über einen Absperrhahn von der Vakuumpumpe getrennt. Der mit  $(SN)_x$  gefüllte Schlenkarm wurde mit Hilfe eines Isopropanol-Trockeneis-Gemisches auf ca. -80 °C gekühlt. Anschließend wurden das Ventil der  $SO_2$ -Gasflasche vorsichtig geöffnet und bei

einem Druck von ca. 0,5 bar ungefähr 20 ml  $\text{SO}_2$  einkondensiert. Nach Beendigung des Vorganges wurde das Ventil am Doppelschlenk verschlossen und die entstehende Suspension auf Raumtemperatur erwärmt, um die Löslichkeit der Verunreinigungen in  $\text{SO}_2$  zu erhöhen. Nach einer Haltezeit von 10 Minuten bei Raumtemperatur wurde die Suspension über den D4-Glasfilter filtriert. Es resultierte eine gelbe Waschlösung. Das flüssige  $\text{SO}_2$  wurde mit Hilfe des Kühlbades bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  zurück in den Schlenkarm mit dem  $(\text{SN})_x$  Pulver kondensiert. Dieser Extraktionsvorgang wurde so oft wiederholt, bis keine Verfärbung der  $\text{SO}_2$ - $(\text{SN})_x$ -Suspension mehr erkennbar war. Dafür wurden zwischen 10 und 15 Wiederholungen benötigt. Nach Beendigung der Extraktion wurde die  $\text{SO}_2$ -Waschlösung im Vakuum vorsichtig bis zur Trocknung eingeeengt. Während des gesamten Extraktionsvorganges wurde darauf geachtet, die Temperatur der  $\text{SO}_2$  Lösung nicht über  $20\text{ }^\circ\text{C}$  zu erhöhen, da  $\text{SO}_2$  dort bereits einen Dampfdruck von 3,3 bar besitzt, welcher bei einer Temperaturerhöhung weiter stark ansteigt. Eine höhere Temperatur hätte die Gefahr des Druck bedingten Berstens der Apparatur erhöht. Bei Bedarf kam zur Temperaturkontrolle ein gekühltes Wasserbad zum Einsatz. Desweiteren wurden die Experimente in einem Abzug und hinter einem zusätzlichen Splitterschutz aus Plexiglas durchgeführt und die Hände und Unterarme durch spezielle Kevlar-verstärkte Protektoren geschützt.

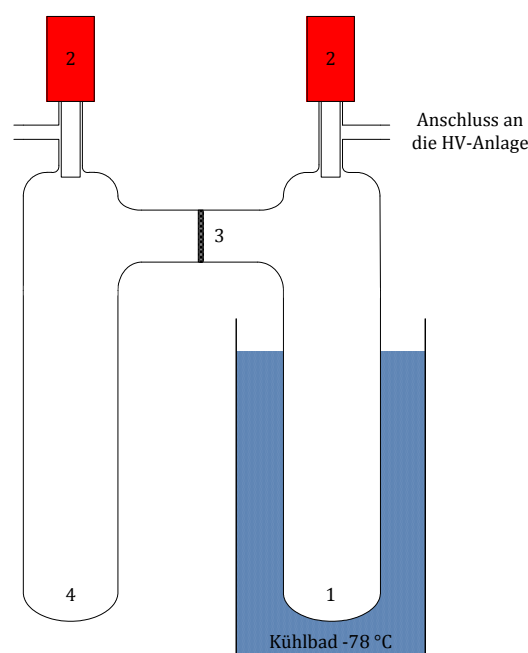


Abbildung 68: Doppelschlenk für die Extraktion von Verunreinigungen aus pulverförmigem  $(\text{SN})_x$ . Als Extraktionsmittel kam flüssiges  $\text{SO}_2$  zum Einsatz. 1)  $(\text{SN})_x$  Pulver, an diesem Schlenkarm wurde mit Hilfe eines Isopropanol-Trockeneis-Gemisches bei ca.  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  ca. 20 ml  $\text{SO}_2$  einkondensiert; 2) Schott-Produran Vakuumventile; 3) D4-Glasfilter; 4) Zweiter Schlenkarm für das ausgetragene Extrakt (Verunreinigungen).



Das getrocknete Produkt wurde anschließend aus dem Doppelschlenk ausgetragen. Tabelle 24 zeigt einer Übersicht der erhaltenen Produkte.

Ansatznr.	1	2	3	4	5	6	7
Menge $S_3N_3Cl_3$ [g]	7,0	3,0	3,0	2,0	2,0	3,5	3,5
Menge $H_2O$ [ml]	500	50	50	20	5	30	30
Zusatz in $H_2O$	---	---	370 mg $Na_2S_2O_3$	---	---	---	---
Wasch-prozedur	48 h Soxhlett	48 h Soxhlett	48 h Soxhlett	48 h Soxhlett	---	96 h Soxhlett	$SO_2$
Menge Produkt [mg]	260	301	313	250	7	343	680
Ergebnis EA (Gew%)	---	S: 67,9 N: 24,6 C: 0,5	S: 68 N: 24,5 C: 0,4	S: 76,6 N: 23,1 C: 0,7	---	S: 58,1 N: 22,7 C: 0,6	S: 69,5 N: 26,0 C: 0,5
S/N Verhältn-is	---	1,20 : 1	1,21 : 1	1,44 : 1	---	1,11 : 1	1,16 : 1

Tabelle 24: Übersicht der verschiedenen Ansätze (Reaktionsbedingungen, Einwaa-gen, Ausbeuten) bei der Hydrolyse von  $S_3N_3Cl_3$ .

Der Nachweis für das Vorliegen von  $(SN)_x$  wurde über ATR-IR-spektroskopische Untersuchungen und Pulverdiffraktion geführt. Das erhaltene IR-Spektrum des Produktes zeigt Abbildung 69. Die Auswertung der Ergebnisse dieser Messungen und die weiterhin durchgeführten analytischen Methoden werden in den Kapiteln 4.1.3 und 4.3 gezeigt und diskutiert.

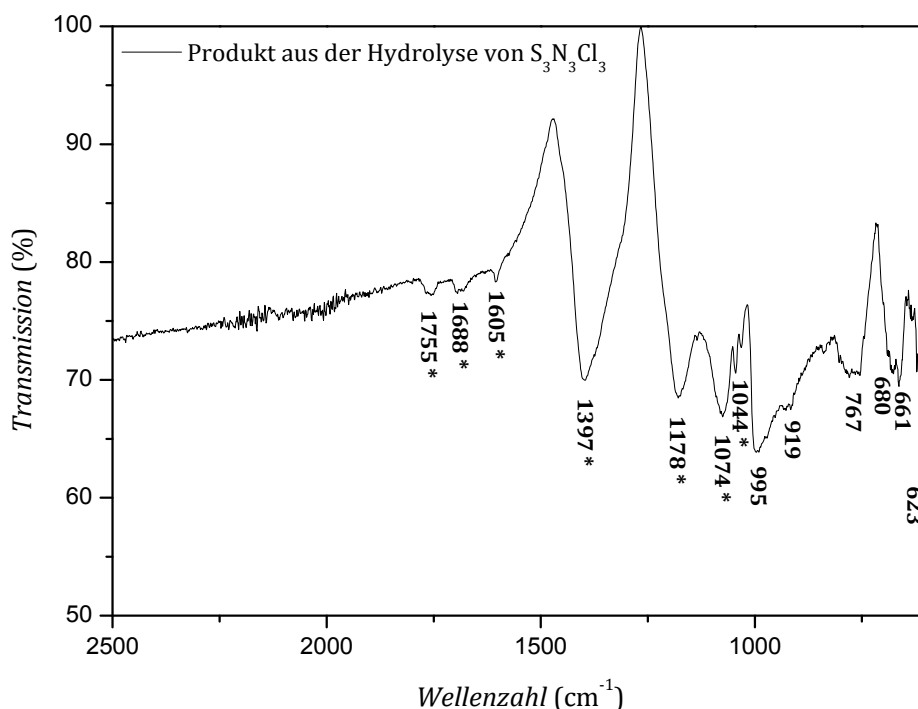


Abbildung 69: ATR-IR-Spektrum von  $(\text{SN})_x$  aus der Hydrolyse von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ . Die ohne Stern im Spektrum markierten Werte der Schwingungsbanden stimmen gut mit den Werten für  $(\text{SN})_x$  aus [194]: 1001, 918vw,br, 768, 689, 662sh überein und die mit \* markierten Werte weisen auf Verunreinigungen durch  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  hin.

Das pulverförmige Produkt war stark hygroskopisch, was sich in einer schleichenden Zersetzung bei Luftfeuchtigkeit äußerte. Dieses Verhalten konnte mit Hilfe von Pulverdiffraktionsstudien nachgewiesen werden. Trotz der Präparation zwischen zwei mit Fett abgedichteten Mylarfolien, konnte hier bereits nach wenigen Stunden das Auftreten von stark kristallinen Reflexen auf Grund von Zersetzungsreaktionen im Produkt beobachtet werden. Dieses Zersetzungsprodukt oder Produktgemisch konnte nicht näher spezifiziert werden. Abbildung 70 zeigt ein Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes. In diesem wurden die Reflexe markiert und mit den entsprechenden Werten versehen.

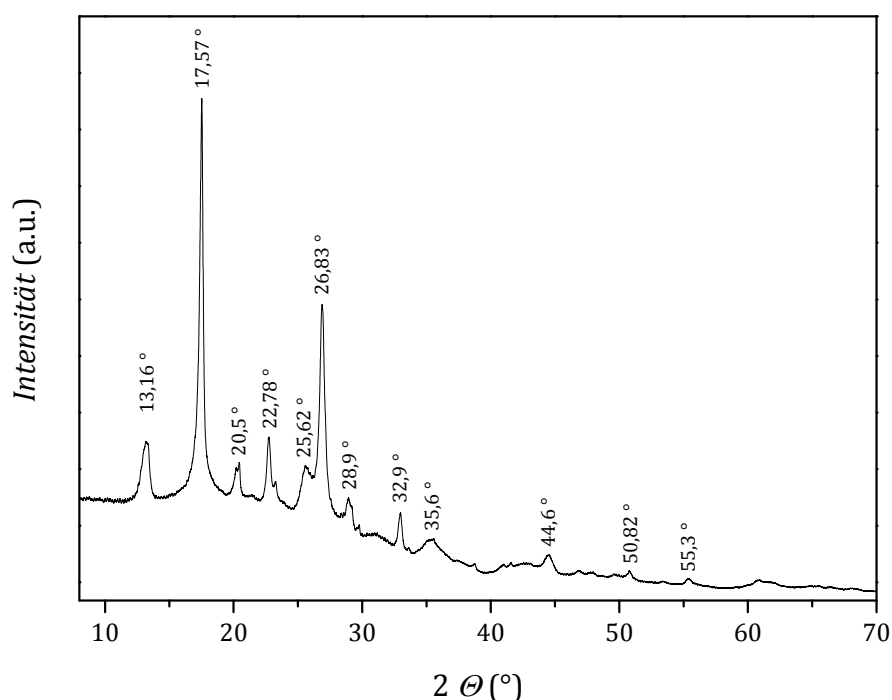


Abbildung 70: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von pulverförmigem  $(\text{SN})_x$  in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit.

### 6.9 $(\text{SN})_x$ -Synthese: Reduktion von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ durch $\text{Me}_3\text{SiN}_3$

$(\text{SN})_x$  wurde über die Reaktion von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  mit Trimethylsilylazid ( $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemäß [98] dargestellt. Hierfür wurden verschiedene Reaktionstemperaturen und Einwaagen verwendet und verglichen.

In einem thermostatisierbaren Kolben wurde eine Suspension von 1,5 g  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  in 60 ml Acetonitril angesetzt und diese auf  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt (höhere Temperaturen verschlechterten die Ausbeute rapide). Über einen Tropftrichter wurde langsam über 2 h eine Lösung von 6 ml  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  zugetropft. Die Lösung wurde für 24 h bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend der Umlaufkühler ausgeschaltet und die Reaktion unter langsamem Erwärmen bis zur RT weitere 36 h gerührt. Dabei veränderte sich die Lösung orange-braun und ein schwarzer Feststoff fiel aus. Das Produkt wurde anschließend entweder mehrmals in  $\text{SO}_2$  oder mit 50 ml Acetonitril und 2 x 50 ml Benzol gewaschen, um Verunreinigungen (hauptsächlich  $\text{S}_4\text{N}_4$ ) zu entfernen.

	SO <sub>2</sub>	Acetonitril/Benzol
<i>Ausbeute</i>	380 mg (38,2 %)	440 mg (49 %)
<i>S (Gew%)</i>	72,4	66,7
<i>N (Gew%)</i>	25,9	28,7
<i>C (Gew%)</i>	0,6	0,5
<i>Rest (Gew%)</i>	0,7	4,1
<i>S:N Verhältnis</i>	1,2:1	1,01:1

Abbildung 71: Ausbeuten und Ergebnisse der Elementaranalysen der (SN)<sub>x</sub> Synthese über die Reaktion von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>. Verglichen wird zudem das Waschen der Produkte mit SO<sub>2</sub> mit dem Waschen mit 50 ml CH<sub>3</sub>CN und 2 x 50 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Die Ausbeuten wurden auf N bezogen.

Versuche, die Einwaagen um 50 % zu erhöhen, um eine größere Ausbeute zu erzielen, führten zu einem deutlich stärker verunreinigten Produkt mit einem S:N Verhältnis von 1,4:1.

Einen Nachweis für das Vorliegen von (SN)<sub>x</sub> liefern ATR-IR-spektroskopische Untersuchungen am Produkt (siehe Abbildung 72).

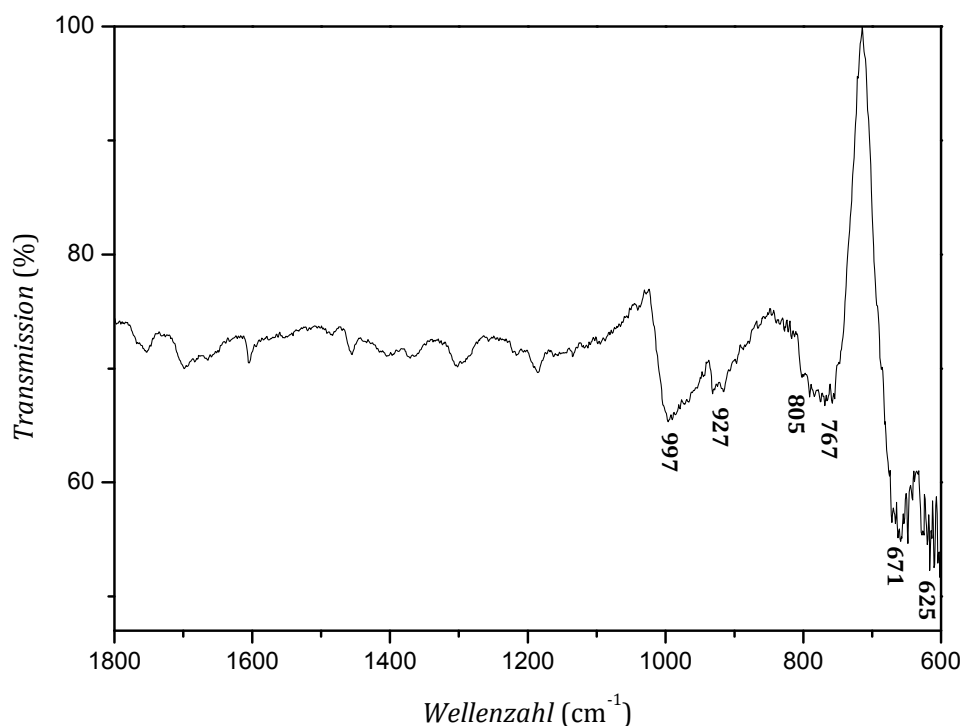


Abbildung 72: ATR-IR-Spektrum von (SN)<sub>x</sub> aus der Reaktion von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>. Die im Spektrum angegebenen Werte der Schwingungsbanden stimmen gut mit den Literaturwerten für (SN)<sub>x</sub> aus [194] überein: 1001, 918vw,br, 812, 768, 689, 629.

Es wurden zusätzliche Röntgendiffraktionsstudien durchgeführt. Diese bestätigen ebenfalls das Vorliegen von  $(\text{SN})_x$  und weisen auf Verunreinigungen durch geringe Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hin. Die Diffraktogramme werden in Kapitel 4.1.2 ausgewertet und diskutiert.

### 6.10 $(\text{SN})_x$ -Synthese: Elektrochemische Synthese aus $\text{S}_5\text{N}_5\text{AsF}_6$

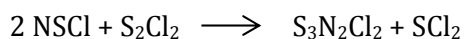
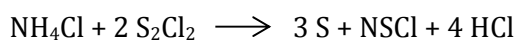
Dieses Kapitel umfasst den technischen Aufbau, die Synthesen der verschiedenen  $\text{S}_5\text{N}_5$ -Salze und die Durchführung der elektrochemischen Abscheidung von  $(\text{SN})_x$ .

#### 6.10.1 *Synthese von $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$*

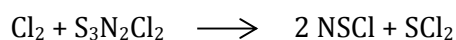
Die Synthese von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  lief über mehrere Zwischenstufen. Diese sind im Folgenden aufgeführt.

#### Synthese von $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$

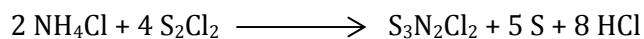
$\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  wurde gemäß [219, 105] durch die Umsetzung von S,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  dargestellt.



$\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ -Kristalle bilden sich jedoch erst, wenn sich kein überschüssiges Chlorgas mehr aus der Zersetzung des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in der Reaktionslösung befindet, da dieses das entstehende Produkt direkt wieder zu  $\text{SCL}_2$  und  $\text{NSCl}$  zersetzt.



Als Gesamtreaktionsgleichung ergibt sich:



Für die Synthese wurden in einem 1 l Rundkolben 100 g (1,87 mol) Ammoniumchlorid homogen mit 20 g (0,63 mol) Schwefel vermischt. Nach der Zugabe von 100 ml (1,24 mol) Dischwefeldichlorid entstand eine orange Suspension. Der Kolben wurde im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom mit einem Luft gekühlten Glasrohr bestückt, welches mit einem mit Calciumsulfat gefüllten

Trockenrohr versehen war. Um die Gerätschaften im Abzug vor Korrosion zu schützen, wurden die Reaktionsgase zusätzlich durch zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen geleitet.

Der Rundkolben wurde in einem Ölbad auf ca. 155 °C erhitzt. Ab ca. 140 °C begann das S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu sieden und es entstand ein gelblicher Dampf. Bereits nach wenigen Minuten bildeten sich gelb-orange Kristalle an der Innenwand des gekühlten Glasrohres, welche über den Verlauf von 4-5 h zu einer dicken roten Schicht von S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anwuchsen. Die Reaktion wurde angehalten bevor die Suspension trocken lief, um eine Verunreinigung durch sublimiertes NH<sub>4</sub>Cl zu verhindern.

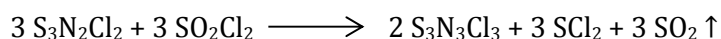
Das Produkt wurde anschließend über Stunden im Vakuum getrocknet, anschließend unter Schutzgas aus dem Glasrohr entfernt und gewogen. Die Ausbeute lag mit 14 g (6,5 %) bis 18 g (8,4 %) über der in der Literatur [219] genannten Menge von 12 g bis 14 g S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Reinheit des Produktes wurde durch Pulverdiffraktionsstudien [133] und ATR-IR-Spektroskopie [220] ermittelt.

### **Synthese von S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>**

Die ursprünglich in [219] beschriebene Synthese von Trichlorocyclotrithiazinen (S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>) durch die Umsetzung von S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Chlorgas liefert S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> nur in mäßiger Ausbeute und Reinheit.

Deshalb wurde S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> in dieser Arbeit durch die Umsetzung von S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [118] dargestellt.



Hierfür wurde S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 24 Stunden bei Raumtemperatur in einem Überschuss von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3-4 ml pro Gramm Schwefelverbindung) unter Verwendung eines Überdruckventils umgesetzt. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum bis zur Trocknung eingeeengt, wiederum mit derselben Menge SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt und weitere 24 Stunden gerührt. IR-Spektroskopie-Studien ergaben, dass eine einfache Umsetzung für eine vollständige Reaktion und somit eine gute Reinheit des Produktes nicht ausreichend ist. Dies konnte auch durch eine Erhöhung des eingesetzten SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht umgangen werden.

Die Suspension wurde anschließend bis auf wenige ml eingeeengt und die Lösung mit Hilfe einer Filter besetzten Kanüle abfiltriert. Es blieb ein hellgelbes feines Pulver, welches über

Stunden im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute lag bei ca. 60 % und damit deutlich unter dem publizierten Wert von 95-100 % [118].

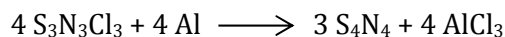
Die Reinheit des Produktes wurde durch ATR-IR-Spektroskopie bestätigt [204], da die Form und Lage der Absorptionsbanden bei 985 (vs), 700 (s) und 619 (ms) Wellenzahlen eine exakte Unterscheidung zwischen  $S_3N_3Cl_3$  und  $S_3N_2Cl_2$  ermöglichen.

### **Synthese von $[S_5N_5]^+[AlCl_4]^-$**

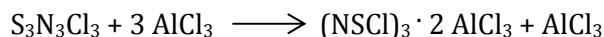
$S_5N_5AlCl_4$  wurde durch die Reaktion von  $S_3N_3Cl_3$  mit Aluminiumpulver in Nitromethan gewonnen. Dieselbe Reaktion ist auch mit Eisenspänen möglich, was analog zu  $S_5N_5FeCl_4$  führt [187, 188].

Die Reaktion besteht dabei aus mehreren Teilschritten, welche gleichzeitig nebeneinander ablaufen. Die Wahl des Lösungsmittels ist hier entscheidend. Bei der Verwendung von Dimethoxyethan (DME) entsteht hauptsächlich  $S_4N_4$ , bei der Umsetzung in Nitromethan stellt das Hauptprodukt  $S_5N_5AlCl_4$  dar.

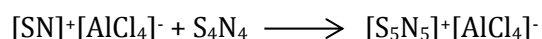
Der erste Schritt beinhaltet die Reduktion von  $S_3N_3Cl_3$  zu  $S_4N_4$ .



Bei der Reaktion des entstehenden  $AlCl_3$  mit weiterhin vorliegendem  $S_3N_3Cl_3$  bildet sich eine Mischung aus einem reaktiven Aluminiumchlorid-Addukt und  $AlCl_3$ .



Das Addukt  $(NSCl)_3 \cdot 2 AlCl_3$  verhält sich dabei bei der Reaktion mit  $S_4N_4$  wie  $[SN]^+[AlCl_4]^-$  [187, 110].



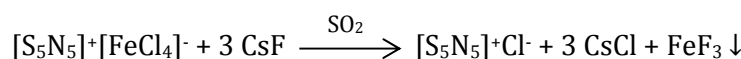
Für die Reaktion wurden in einem Schlenk 6,0 g (24,5 mmol)  $S_3N_3Cl_3$  mit 1,21 g (44,8 mmol) Aluminiumpulver vermischt und 25 ml Nitromethan zugefügt. Die entstandene Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der Lösung bis zur Trock-

nung wurde das Produkt mit 100 ml  $\text{SOCl}_2$  (Thionylchlorid) aus dem gräulichen Rückstand extrahiert und filtriert. Anschließend wurde die Lösung bis zur Trocknung eingengt.

Durch ATR-IR-spektroskopische Untersuchungen konnten durch Spektrenvergleich mit der Literatur [221] Verunreinigungen im Produkt nachgewiesen werden, welche durch mehrmaliges Umkristallisieren in  $\text{SOCl}_2$  entfernt werden konnten (die Ausbeute betrug am Ende ca. 40 %). Dieser Schritt ist allerdings nur notwendig, wenn sauberes  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$  benötigt wird. Für die weitere Umsetzung zu  $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$  kann auch mit dem Rohprodukt gearbeitet werden.

### **Synthese von $[\text{S}_5\text{N}_5]^+\text{Cl}^-$**

Das Umsalzen zu  $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$  ist sowohl aus  $\text{S}_5\text{N}_5\text{FeCl}_4$  als auch aus  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$  möglich [222].



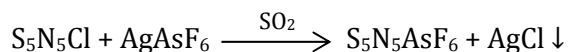
Das Umsalzen aus  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$  erwies sich dabei sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch des Zeit- und Geräteaufwandes als deutlich überlegen. So muss das Ausgangsprodukt  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$  nicht aufgereinigt werden, es muss nicht in  $\text{SO}_2$  gearbeitet werden und die komplette Reaktion kann in ca. 30 min durchgeführt werden. Die Reinheit des Produktes wurde in beiden Fällen durch ATR-IR-Spektroskopie- und Pulverdiffraktionsstudien überprüft. Beide Syntheserouten liefern sehr reines  $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$  [222].

$\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$  wurde in einem Kolben unter Rühren mit THF (Tetrahydrofuran; 4 ml pro g  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AlCl}_4$ ) versetzt. Die Farbe änderte sich dabei schlagartig von orange-braun zu rot und ein dunkelrotes Pulver fiel aus. Nach 5 min wurde noch einmal dieselbe Menge THF zugegeben und das Rühren für 10 min fortgesetzt. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert, das rote Pulver zweimal mit 10 ml THF gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 80 %.

### **Synthese von $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$**

$\text{S}_5\text{N}_5\text{AsF}_6$  wurde durch Umsalzen von  $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$  mit  $\text{AgAsF}_6$  in flüssigem Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) gewonnen [102].





$\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$  wurde mit  $\text{AgAsF}_6$  (5 mol% Unterschuss, um Verunreinigung des Produktes mit un-reagiertem  $\text{AgAsF}_6$  zu vermeiden) in einen speziellen Doppelschlenk mit einer D4-Glasfritte zwischen den Schlenkarmen eingewogen. Anschließend wurden bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  ca. 20 ml  $\text{SO}_2$  pro g  $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$  einkondensiert und die Lösung für 24 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und der graue Rückstand aus  $\text{AgCl}$  mehrfach mit zurück kondensiertem  $\text{SO}_2$  gewaschen. Nach dem vorsichtigen Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein gelb-oranger Feststoff. Die Ausbeute betrug 94 %. Das Produkt enthielt noch Spuren von  $\text{S}_4\text{N}_4$  (Nachweis über IR-Spektroskopie). Diese konnten durch Heizen auf  $75\text{ }^\circ\text{C}$  über mehrere Stunden bei einem Vakuum von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar entfernt werden. Die Gesamtausbeute nach dem Reinigungsschritt betrug 90%. Die resultierende hohe Reinheit des Produktes wurde mit Hilfe von ATR-IR-Spektrostudiestudien überprüft.

ATR-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1262\text{w}, 1176\text{s,br}, 1140\text{s,br}, 1060\text{w}, 1020\text{w}, 970\text{w}, 815\text{w}, 800\text{w,sh}, 700\text{vs}$ .

Die Gewinnung von Einkristallen für Röntgendiffraktionsstudien erwies sich auf Grund der schlechten Kristallisationseigenschaften als schwierig. In  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anderen organischen Lösungsmitteln ist  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  dabei entweder schwer löslich, zersetzt sich oder kristallisiert nur in Form eines polykristallinen feinen Pulvers. Lediglich in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelang es bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , einen Kristall mit dem Habitus mehrerer übereinander geschichteter wenige  $\mu\text{m}$  dicker Plättchen und einer Fläche von ca.  $4\text{ mm}^2$  zu gewinnen. Durch Schneiden mit einem Skalpell in Polyether konnte ein Kristall mit für Diffraktionsexperimente geeigneter Größe gewonnen werden.

### 6.10.2 *Technischer Aufbau der elektrochemischen Experimente*

Der technische Aufbau der elektrochemischen Synthesen ist schematisch in Abbildung 73 gezeigt. Der Aufbau bestand aus einer luftdichten elektrochemischen Zelle in welcher sich das jeweilige Elektrolyt/Lösungsmittelsystem und 3 Elektroden befanden. Als Elektroden kamen dabei eine Arbeits(AE)-, eine Gegen(GE)- und eine Referenzelektrode (RE) zum Einsatz. Diese waren miteinander leitend über den gemeinsamen Elektrolyten verbunden. Der Strom fließt bei diesem Aufbau zwischen AE und GE, das Potential wird zwischen AE und RE gemessen.

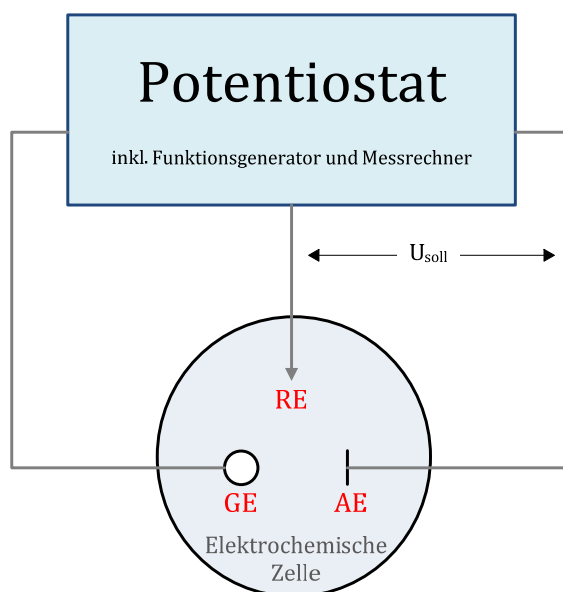


Abbildung 73: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle. Am Potentiostat sind 3 Elektroden angeschlossen (AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode).

Die Platinelektroden wurden vor den Versuchen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend für 24 h im Trockenschrank bei 120 °C sowie bei ca. 400 °C mit einem Heißluftfön getrocknet. Die mit ITO beschichteten Elektroden wurden mit Aceton und Isopropanol gewaschen und für 24 h im Trockenschrank gelagert. Die Platinelektroden wurden mit Platindrähten an Metallstäben befestigt und durch luftdichte Swagelok-Verbindungen in die Zelle geführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Metallstäbe nicht in Kontakt mit der Elektrolytlösung kamen. Für die mit ITO beschichteten Elektroden wurden zur leitenden Fixierung Silberdraht und Silberleittack verwendet. Für die Elektrolyse wurde die elektrochemische Zelle im Argon-Gegenstrom über eine Spritze mit 40 ml des jeweiligen Elektrolyt/Lösungsmittelsystems gefüllt.

Die Referenzelektrode wurde über einen NS14 Normschliff gasdicht in die Zelle geführt und war über ein Schliffdiaphragma leitend mit der Elektrolytlösung verbunden.

Die Steuerung von Elektrolysespannung und -strom erfolgte softwaregesteuert über einen Potentiostaten der Firma Radiometer Analytical in Verbindung mit einem PC.

### 6.10.3 Elektrochemische (SN)<sub>x</sub>-Synthese

Die elektrochemischen (SN)<sub>x</sub>-Synthesen wurden gemäß [102] durchgeführt. Als Startmaterial wurde S<sub>5</sub>N<sub>5</sub>AsF<sub>6</sub> eingesetzt. Als beste Elektrolytlösung erwies sich das System aus 40 ml einer 0,1 molaren Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat/Acetonitril-Lösung.

Das für die Elektrolyse angelegte Potential betrug +55 mV (vs. SCE). Dies entspricht +296 mV gegen eine SHE, bzw. +148 mV gegen die eingesetzte Ag/AgCl (sat. LiCl in Ethanol) Referenzelektrode. Die Gegenelektrode bildete ein Platin-Blech (2 cm<sup>2</sup>). Als Arbeitselektrode kamen entweder Platinbleche oder mit ITO beschichtete Glasplättchen zum Einsatz.

#### (SN)<sub>x</sub> Abscheidung auf Platinelektroden

Bei der Elektrolyse an Platinelektroden bildete sich innerhalb weniger Minuten ein schwarzer Belag auf den Elektroden. Die Elektrolytlösung änderte ihre Farbe von orange über ein dunkles Rot zu schwarz. Der Belag auf den Elektroden war außen schwarz und auf der Elektrodenseite gold-bronze. Der Zusammenhalt innerhalb des Materials war relativ hoch, so dass gold-bronze farbene Plättchen mit einer Fläche von einigen mm<sup>2</sup> und einer Dicke von ca. 500 µm erhalten wurden. Diese wurden nach Beendigung der Elektrolyse vorsichtig von den Elektroden entfernt sowie mit Acetonitril, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> gewaschen, um das Hauptnebenprodukt S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> zu extrahieren, und zusätzlich im Vakuum getrocknet. Beim Waschen mit SO<sub>2</sub> zerfielen die relativ spröden (SN)<sub>x</sub>-Flitter zu einem mikrokristallinen schwarz metallisch glänzenden Pulver.

Tabelle 25 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Versuchs- und Elektrolyseparameter.

Ansatznummer	1	2	3	4
Einwaage S <sub>5</sub> N <sub>5</sub> AsF <sub>6</sub> [mg]	400	1100	520	860
Potential vs. REF [mV]	55	148	148	148
Elektrolysezeit [min]	120	120	120	120
Geflossene Ladung [A·s]	52	70	80	85
Größe AE [cm <sup>2</sup> ]	2,5	2,5	3,75	6,25
Menge Produkt [mg]	20	109	75	165
Ausbeute [%]	9	18	26	30
S:N Verhältnis aus EA	1:0,99	1:0,99	1:0,99	1:0,99

Tabelle 25: Übersicht der verschiedenen Ansätze (Reaktionsbedingungen, Einwaagen, Ausbeuten) bei der elektrochemischen Synthese von (SN)<sub>x</sub> an Platinelektroden.

Ein Nachweis für das Vorliegen von  $(\text{SN})_x$  liefern ATR-IR-spektroskopische Untersuchungen. Das erhaltene IR-Spektrum des Produktes zeigt Abbildung 74. Eine detaillierte Auswertung der IR-Spektroskopie- und Pulverdiffraktionsstudien erfolgt in Kapitel 4.3.

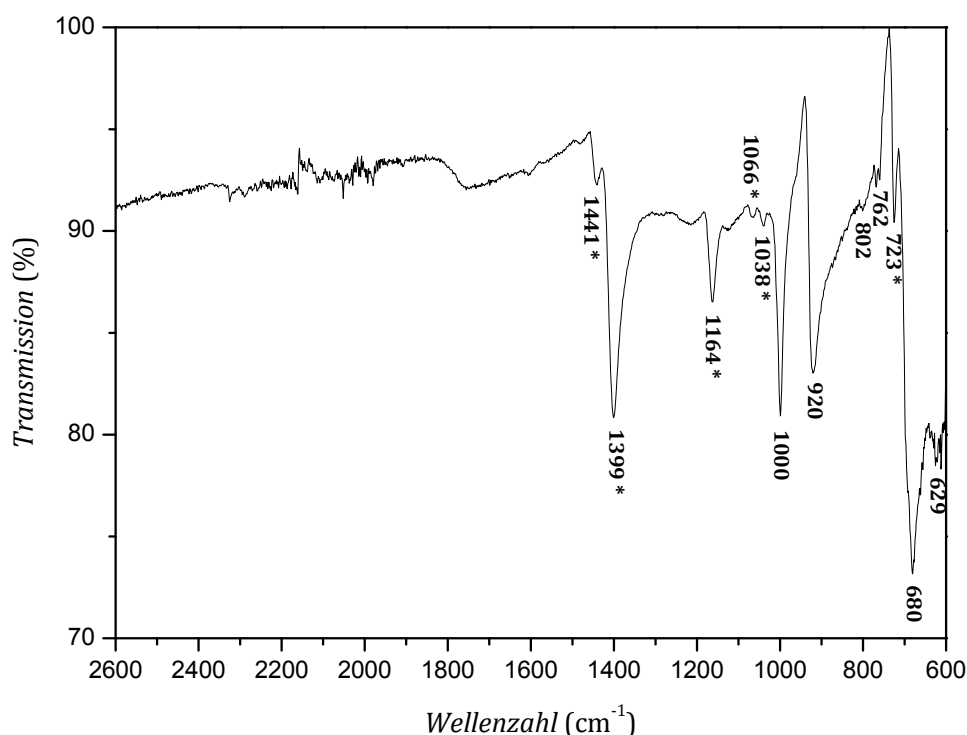


Abbildung 74: ATR-IR-Spektrum von elektrochemisch synthetisiertem  $(\text{SN})_x$ . Die ohne Stern im Spektrum markierten Werte der Schwingungsbanden stimmen gut mit den Werten für  $(\text{SN})_x$  aus [194]: 1001, 918vw,br, 812, 768, 689, 629 überein und die mit \* markierten Werte weisen auf Verunreinigungen durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  hin.

Es fällt auf, dass aus  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AsF}_6$  gewonnenes  $(\text{SN})_x$  eine höhere Reinheit ( $< 2$  Gew% Verunreinigungen) aufweist als durch kathodische Reduktion von  $\text{S}_5\text{N}_5\text{FeCl}_4$  gewonnenes Material, welches mit bis zu 4,8 Gew% Chlor verunreinigt ist [103].

### **Abscheidung auf mit ITO beschichteten Glassubstraten**

Die als Arbeitselektroden verwendeten Glassubstrate waren mit 100 nm ITO beschichtet. Die Kontaktierung erfolgte über einen mit Leitsilberlack befestigten Silberdraht (0,5 mm Durchmesser).

Es wurden 170 mg  $\text{S}_5\text{N}_5\text{AsF}_6$  eingewogen und die Elektrolyse unter Rühren für 30 min durchgeführt. Als Produkt wurde eine dünne gold-bronze farbene Schicht von  $(\text{SN})_x$  auf der Elektrode erhalten. Diese platzte beim Waschen mit Acetonitril,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol von ihr

ab, was auf eine schlechte Haftung zwischen dem aufgedampften ITO und  $(\text{SN})_x$  hindeutet. Die Ausbeute betrug 8 mg (9 %).

### 6.11 Experimentelle Durchführung der $(\text{SN})_x$ Gasphasenabscheidungen

Im Folgenden werden die experimentellen Details der  $(\text{SN})_x$  Abscheidungen in den drei verschiedenen Anlagen bzw. Gerätaufbauten beschrieben.

#### 6.11.1 *Abscheidung in einer Hochvakuumbedampfungsanlage*

Die verwendete Anlage LEYBOLD-HERAEUS UNIVEX300 bestand aus einer Pumpeneinheit, welche aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe bestand und ein maximales Vakuum von  $1 \times 10^{-6}$  mbar ermöglichte. Die Pumpeneinheit war direkt über einen hinreichend großen Durchlass mit der Grundplatte der Verdampfungskammer verbunden, so dass die Erzeugung eines ausreichend hohen Vakuums von  $1 \times 10^{-6}$  mbar innerhalb einer Stunde ermöglicht wurde.

Die Verdampfung erfolgte über ein Wolfram-Schiffchen, welches über zwei Elektroden mit Hilfe eines Generators (Leistung: 200 A; 5 V) geheizt wurde. Mit einer Potentiometer-schraube konnte die Verdampfungstemperatur in Schritten von 0,5 °C geregelt werden. Die Temperatur wurde direkt am Verdampfungsschiffchen über einen PT100 Temperaturfühler abgegriffen, welcher mit einem speziellen Epoxidkleber mit hoher thermischer Leitfähigkeit angebracht war. Innerhalb der Kammer befanden sich noch eine Blende, ein Schwingquarz zur Schichtdickenbestimmung und ein mit Wasser auf 10 °C gekühlter Substrathalter für 4 Substrate der Größe 2 x 2 cm. Auf die Grundplatte wurde eine Kuppel gesetzt, die ebenfalls wie die komplette Verdampfungskammer aus Metall (Edelstahl und Kupfer) bestand. Eine schematische Darstellung der Vakuumverdampfungsanlage zeigt Abbildung 75.

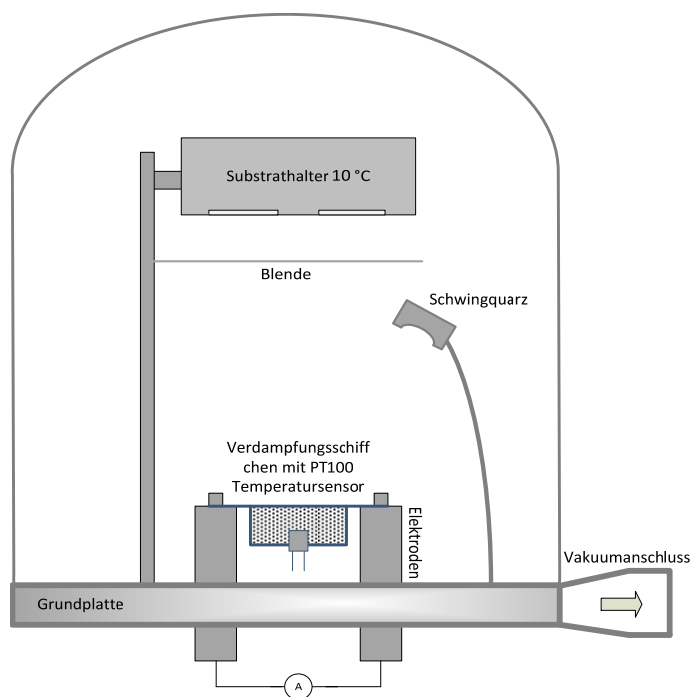


Abbildung 75: Schematisch Darstellung der verwendeten Vakuumverdampfungsanlage.

Der grundsätzliche Ablauf der Aufdampfversuche in dieser Anlage war immer identisch. Zuerst wurden die Substrate auf die richtige Größe geschnitten, mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend in den Substrathalter eingebaut. Als abscheidendes Material wurde ausschließlich  $(\text{SN})_x$ -Pulver verwendet, welches wie in Kapitel 6.9 beschrieben synthetisiert worden war. Da dieses sowohl luft- als auch lichtempfindlich ist, wurde es unter bestmöglicher Vermeidung von Licht und Luft eingebaut und die Kammer nach dem Einbau unverzüglich evakuiert. Nach dem Erreichen des Endvakuums von  $1 \times 10^{-6}$  mbar wurde die Quelltemperatur mit einer Geschwindigkeit von  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  erhöht und für 2 h konstant gehalten, um mögliche Verunreinigungen von  $\text{S}_4\text{N}_4$  auszugasen. Anschließend wurde die Temperatur weiter erhöht und ab einer Temperatur von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  die Blende geöffnet. Die Kontrolle von Abscheidungsgeschwindigkeit und Schichtdicke erfolgte anhand des Schwingquarzes, welcher mit einem PC mit zugehöriger Software ausgestattet war. Nach Beendigung der Aufdampfzeit wurde die Temperatur schnell heruntergefahren ( $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), die Turbomolekularpumpe abgeschaltet, der Substrathalter ausgebaut und die Substrate auf Abscheidungen hin untersucht.

Tabelle 26 fasst die Versuchsparameter und die Ergebnisse der durchgeführten Abscheidungsversuche von  $(\text{SN})_x$  in der Hochvakuumverdampfungsanlage zusammen.

Nr.	Versuchsparameter	Ergebnis
1	120 mg (SN) <sub>x</sub> Pulver Abstand Substrat - Quelle 30 cm Temperaturerhöhung ab 50 °C: 1 °C/min Zieltemperatur: 120 °C Aufdampfdauer bei Zieltemperatur: 2 h	Ab 100 °C Druckanstieg auf Konstante 8 x 10 <sup>-6</sup> mbar Keine Anzeige am Schwingquarz Keine Abscheidungen auf dem Substrat 50 % des Materials nicht verdampft
2	200 mg (SN) <sub>x</sub> Pulver Abstand Substrat - Quelle 30 cm Temperaturerhöhung ab 50 °C: 1 °C/min Zieltemperatur: 130 °C <u>Aufdampfdauer bei Zieltemperatur: 12 h</u> <u>Trichter aus Alufolie (Ø 10 cm) zwischen</u> <u>Quelle und Substrat</u>	Ab 100 °C Druckanstieg auf Konstante 8 x 10 <sup>-6</sup> mbar Keine Anzeige am Schwingquarz Keine Abscheidungen auf dem Substrat <u>15 % des Materials nicht verdampft</u>
3	170 mg (SN) <sub>x</sub> Pulver <u>Abstand Substrat - Quelle 4 cm</u> Temperaturerhöhung ab 50 °C: 1 °C/min Zieltemperatur: 130 °C <u>Aufdampfdauer bei Zieltemperatur: 24 h</u>	Ab 100 °C Druckanstieg auf Konstante 8 x 10 <sup>-6</sup> mbar Keine Anzeige am Schwingquarz Keine Abscheidungen auf dem Substrat <u>Material komplett verdampft</u>
4	80 mg (SN) <sub>x</sub> Pulver <u>Abstand Substrat - Quelle 0,2 cm</u> Temperaturerhöhung ab 50 °C: 1 °C/min Zieltemperatur: 130 °C Aufdampfdauer bei Zieltemperatur: 24 h	Ab 100 °C Druckanstieg auf Konstante 8 x 10 <sup>-6</sup> mbar Keine Anzeige am Schwingquarz Keine Abscheidungen auf dem Substrat Material komplett verdampft
5	150 mg (SN) <sub>x</sub> Pulver <u>Abstand Substrat - Quelle 4 cm</u> Temperaturerhöhung ab 50 °C: 1 °C/min Zieltemperatur: 130 °C Aufdampfdauer bei Zieltemperatur: 24 h Verwendung von Plasma geätzten Glas und mit 100 nm ITO beschichteten Substraten	Ab 100 °C Druckanstieg auf Konstante 8 x 10 <sup>-6</sup> mbar Keine Anzeige am Schwingquarz Keine Abscheidungen auf dem Substrat Material komplett verdampft

Tabelle 26: Übersicht über die Abscheidungsparameter und -ergebnisse

Bei Abschluss der Versuchsreihe waren sämtliche Metallteile der Vakuumkammer (Grundplatte, Substrathalter und die Vakuumglocke) mit einer dünnen, leicht abwischbaren bläulichen Schicht bedeckt.

### 6.11.2 Abscheidung in einem Schlenkkolben

Die Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  in dünnen Schichten erfolgte mit Hilfe eines Schlenkkolbens und eines speziellen Kupferkühlers für das zu beschichtende Substrat. Als Orientierung für die Temperatur- und Druckwerte bei der Abscheidung wurde [98] herangezogen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 76 dargestellt.

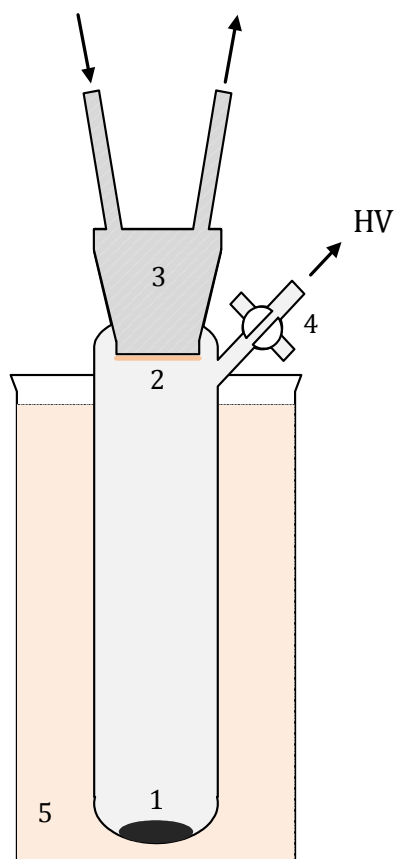


Abbildung 76: Skizze der Glasapparatur für die Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  Schichten in einem Schlenkkolben: 1)  $(\text{SN})_x$  Pulver oder Einkristalle, 2) Glassubstrat, 3) Kupferblock mit Wasserkühlung, 4) Hahn mit HV-Anschluss, 5) Ölbad.

Für die Abscheidung der  $(\text{SN})_x$  Proben aus den verschiedenen Synthesen wurden je ca. 150 mg Probe mit einem Rührfisch in den 300 ml fassenden Schlenkkolben eingewogen. An der planen Bodenplatte des Kupferkühlers wurde mit Hilfe von Silberleitlack das mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ , Isopropanol und Aceton gereinigte Glas-Substrat (Fläche:  $4,5 \text{ cm}^2$ ) angebracht. Mit Hochvakuumfett wurde der Kühler vakuumdicht im Schliff der Glasapparatur befestigt. Der Kolben war über eine Schlenk-Apparatur mit 2 zwischengeschalteten Stickstoff gekühlten Kühlfallen mit einer Turbomolekularpumpe verbunden. Den geringsten Vakuumquerschnitt stellte in diesem Aufbau der Hahn des Kolbens mit ca. 1 mm dar.



Vor Beginn der Abscheidung wurde ein Vakuum von  $< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar angelegt und die Probe bei diesem Druck für 10 h bei 50 °C entgast. Dabei wurde eine Abscheidung von unerwünschten Verunreinigungen auf dem Glas-Substrat durch Heizen des Kupferblockes mit einer Heatgun auf  $> 200$  °C verhindert. Auf diese Weise konnten Reste von  $S_4N_4$  oder andere flüchtige Verunreinigungen in den Proben beseitigt werden.

Für die Abscheidung von  $(SN)_x$  wurde die Temperatur über 6 h auf 110 °C erhöht und diese für 3 h beibehalten. Das sehr langsame Aufheizen verhinderte dabei einen zu starken Druckanstieg. Bei Erreichen der 110 °C wurde das Substrat für 10 min mit Kühlwasser auf 15 °C gekühlt, um eine bevorzugte Abscheidung auf dem Substrat zu erreichen. Während des gesamten Abscheidungsprozesses wurde der Druck kontrolliert. Ein Ansteigen über  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar führte zu einer schnellen Zersetzung von  $(SN)_x$  zu  $S_4N_4$  und damit zu starken Verunreinigungen in den abgeschiedenen Schichten. Da der Druck beim Schließen des Hahnes an der Glasapparatur sehr schnell über diesen kritischen Wert anstieg, war der Vakuumdurchlass während des gesamten Abscheidungsvorganges geöffnet.

Die im Durchlicht blau und in Reflexion bronze-farben beschichteten Substrate wurden in einer Schutzgasbox vom Kupferkühler entfernt und anschließend hinsichtlich Oberflächenbeschaffenheit, chemischer Zusammensetzung und physikalischer Eigenschaften untersucht.

### 6.11.3 *Abscheidung in einer CVD-Glasapparatur*

Die Herstellung von gut leitfähigen  $(SN)_x$ -Schichten erfolgte in der in Abbildung 77 dargestellten Glasapparatur. Der Aufbau und die Funktionalität orientierten sich dabei an der Anlage aus [98].

Vor Beginn der Abscheidung wurden 150 mg pulverförmiges oder 30 mg einkristallines  $(SN)_x$  in das Glasrohr eingewogen. Die Glassubstrate wurden in einer  $H_2O_2/HCl$ -Mischung und anschließend mit 2-Propanol und Aceton gereinigt und unter Argon in die Aufdampfkammer eingebracht. Die Apparatur war über zwei mit Stickstoff gekühlte Kühlfallen mit einer Turbomolekularpumpe verbunden. Den geringsten Vakuumquerschnitt stellte in diesem Aufbau der HV-Hahn mit ca. 1 cm dar.

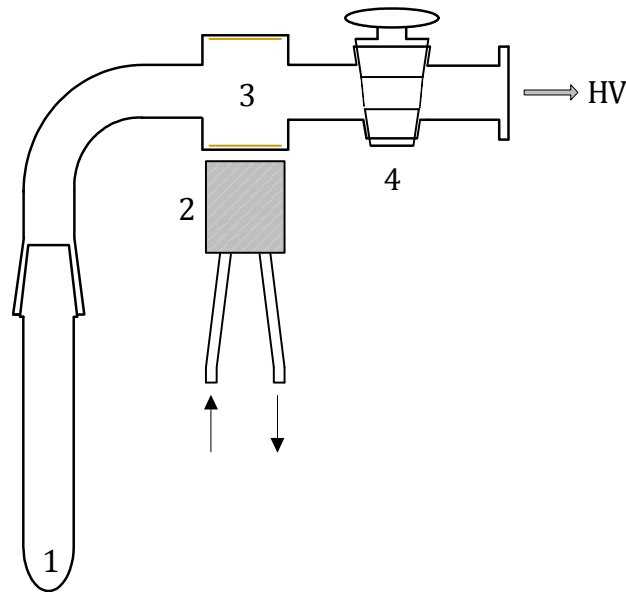


Abbildung 77: Skizze der CVD-Glasapparatur für die Abscheidung dünner  $(\text{SN})_x$ -Schichten: 1)  $(\text{SN})_x$  Pulver oder Einkristalle, 2) Kupferkühler mit Wasserkühlung, 3) Abscheidungskammer mit 2 planparallelen Flächen für die Anbringung der Glassubstrate (Fläche je ca.  $8 \text{ cm}^2$ ), 4) HV-Hahn mit einem Vakuumquerschnitt von 1 cm. Der Anschluss der HV-Pumpe erfolge über einen KF16 Flansch.

Vor Beginn der Abscheidung wurde ein Vakuum von  $< 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  angelegt und die Probe bei diesem Druck für 14 h mit Hilfe eines Ölbadess auf der gesamten Länge des Glasrohres bei  $60^\circ\text{C}$  entgast. Dabei wurde eine Abscheidung von unerwünschten Verunreinigungen auf dem Substrat durch Heizen der Aufdampfkammer mit einer Heatgun auf  $> 200^\circ\text{C}$  verhindert.

Für die Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  wurde die Temperatur bei pulverförmigen Proben innerhalb von 7 h auf  $110^\circ\text{C}$  erhöht (gemittelte Heizrate:  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) und diese Temperatur für 3 h beibehalten. Bei einkristallinen Proben erfolgte das Aufheizen innerhalb von 1 h auf  $150^\circ\text{C}$  (gemittelte Heizrate:  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Das sehr langsame Aufheizen verhinderte dabei einen zu starken Druckanstieg. Bei Erreichen der Endtemperatur wurde das Substrat für 15 min mit Kühlwasser auf  $15^\circ\text{C}$  gekühlt, um eine bevorzugte Abscheidung auf dem Substrat zu erreichen. Innerhalb weniger Minuten bildete sich eine deutlich sichtbare Beschichtung auf den Substraten. Am Ende des Prozesses war neben den Substraten ein Großteil der Aufdampfkammer mit einem gold-bronze glänzenden Film von  $(\text{SN})_x$  überzogen.

Der Druck blieb über die gesamte Abscheidungsdauer kleiner als  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ . Die Glassubstrate wurden letztlich nach Beendigung der Abscheidung in einer Schutzgasbox aus der Apparatur entfernt und anschließend hinsichtlich Oberflächenbeschaffenheit, chemischer Zusammensetzung und physikalischer Eigenschaften untersucht.

### 6.12 Synthese von $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$ für Einkristalldiffraktionsexperimente

Im Gegensatz zur Synthese in Kapitel 6.10.1 liefert [110]  $\text{S}_5\text{N}_5\text{FeCl}_4$  direkt in hoher Reinheit ohne mehrmaliges Umkristallisieren. Allerdings wird hierfür  $\text{S}_4\text{N}_4$  in guter Reinheit benötigt. Die Synthese von hoch reinem  $\text{S}_4\text{N}_4$  ist dabei zeitaufwendig und sollte auf Grund der Explosivität von  $\text{S}_4\text{N}_4$  nur auf kleine Mengen beschränkt werden.

1 g (4,09 mmol)  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  wurden in ca. 20 ml  $\text{SOCl}_2$  gelöst. Dabei entstand eine gelbe Lösung, welche mit 1,32 g (8,15 mmol)  $\text{FeCl}_3$  versetzt und anschließend für 2 h gerührt wurde. Es entstand eine rostbraune Lösung mit einem rotbraunen Niederschlag. Unter starkem Rühren wurden über 5 min 1,5 g (8,15 mmol)  $\text{S}_4\text{N}_4$  hinzugefügt und die dunkelgrüne Lösung anschließend für 2 h stark gerührt. Die Lösung wurde anschließend im Vakuum auf ca. 50% eingeeengt, auf  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und filtriert. Das zurückbleibende ocker-braune Pulver wurde im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3 g (85 %). Durch ATR-IR-spektroskopische Untersuchungen wurde eine hohe Reinheit des Produktes ermittelt [221].

Die Probe wurde zusätzlich mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen untersucht (siehe Abbildung 78), um Verunreinigungen durch  $\text{Fe}^{2+}$  oder andere magnetische Verbindungen ausschließend zu können. Hierfür wurden 35,2 mg der pulvrigen Probe unter Schutzgas mit Hilfe eines KEL-F Stabes in ein SQUID-Magnetometer transferiert und die Suszeptibilität temperaturabhängig in einem äußeren Magnetfeld von  $B = 1\text{ T}$  gemessen. Der Untergrund des KEL-F Stabes wurde vor der Messung aufgenommen und vor der Auswertung abgezogen.

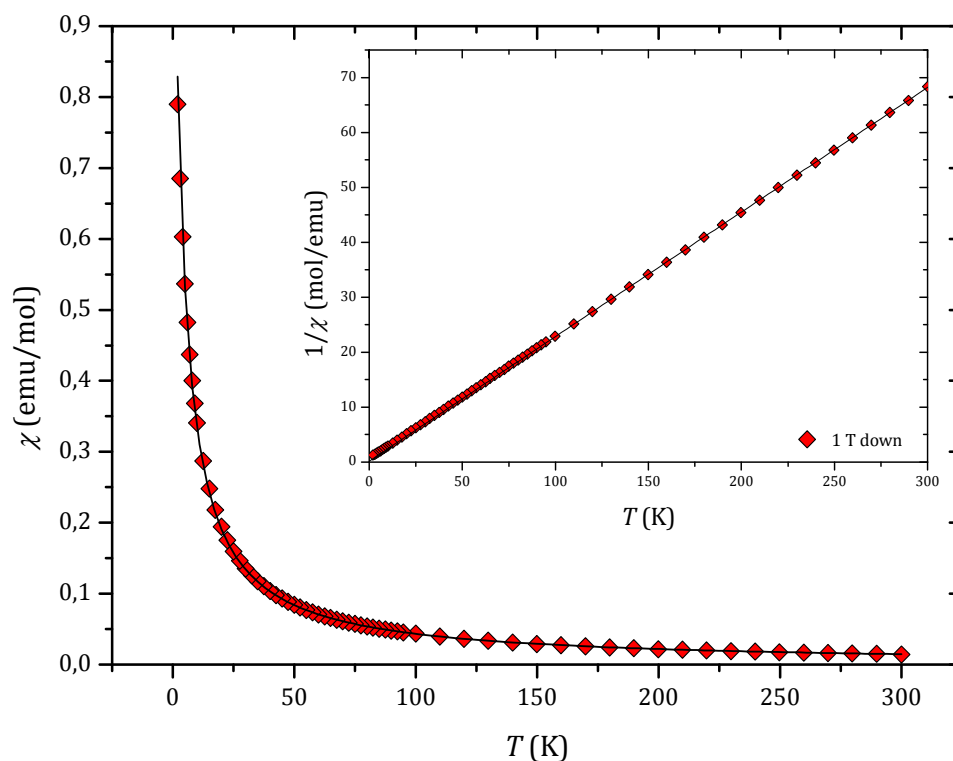


Abbildung 78: Temperaturabhängige Suszeptibilität von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$  gemessen in einem äußeren Magnetfeld von  $B = 1$  T. Die durchgezogene Linie folgt einem Curie-Weiss-Gesetz. Das Insert zeigt die inverse temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$ . Die Linie entspricht einer linearen Anpassung oberhalb von 150 K.

Abbildung 78 zeigt die magnetische Suszeptibilität von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$  über der Temperatur. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung nach Gleichung (2.2).

Dabei wurde ein Kern-Diamagnetismus von  $\chi_{\text{Dia}} = -165 \cdot 10^{-6}$  emu/mol berücksichtigt und man erhält ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5,98 \mu_{\text{B}}$  und eine Curie-Temperatur von  $\theta = -3,4$  K. Es wurde davon ausgegangen, dass der magnetische Bahndrehimpuls  $L$  des Elektrons ausgelöscht und somit Null ist. Im Insert ist die inverse Suszeptibilität über der Temperatur aufgetragen.

Das erhaltene effektive magnetische Moment liegt geringfügig höher als das erwartete magnetische Moment für ein  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) –System mit  $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_{\text{B}}$  [223] pro Formeleinheit. Damit kann davon ausgegangen werden, dass das System keinerlei Verunreinigungen von  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) enthält, da sich das effektive magnetische Moment durch  $\text{Fe}^{2+}$ -Verunreinigungen erniedrigen ( $\mu_{\text{eff}}(\text{Fe}^{2+}) = 4,90 \mu_{\text{B}}$ ) müsste.

Eine äquimolare Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{FeCl}_3$  (0,6 mmol) in 5 ml  $\text{CCl}_4$  gemäß [224] und eine anschließende Umkristallisation in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte auch rote Kristalle von

$S_5N_5FeCl_4$ . Dieselbe Synthese wurde in den Literaturquellen [224] und [225] durchgeführt, allerdings konnte dort die Bildung von  $S_5N_5FeCl_4$  nicht beobachtet werden.

### 6.13 Reaktion von $S_3N_3Cl_3$ mit MTO

In einer ersten Studie wurden in einem 30 ml Schlenkkolben unter Argon 320 mg (1,3 mmol)  $S_3N_3Cl_3$  mit 214 mg (0,86 mmol) MTO vermischt. Dabei änderte sich die Farbe des Gemisches schlagartig von gelb zu schwarz. Nach 10 min wurden 20 ml  $CH_2Cl_2$  zugesetzt, wobei eine schwarz-braune Suspension entstand. Diese wurde für 48 h gerührt und anschließend filtriert. Als Reaktionsprodukt blieb ein braun-schwarzer Feststoff zurück.

Um die Reaktion langsamer und kontrollierter durchzuführen, wurden 400 mg (1,6 mmol)  $S_3N_3Cl_3$  und 400 mg (1,6 mmol) MTO in je 15 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Die  $S_3N_3Cl_3$ -Lösung wurde anschließend mit 2 ml der MTO-Lösung versetzt und gerührt. Die hellgelbe Lösung veränderte sich schlagartig zu einem intensiveren Gelb, wurde nach 1 min rötlich, nach 2 min intensiv rot und nach 3 min weinrot. Nach 5 min hatte die Lösung eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe angenommen. Anschließend wurde über eine Spritze alle 30 min in Portionen von je 2 ml die restliche MTO-Lösung zugegeben und die resultierende Reaktionsmischung weitere 48 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die schwarze Suspension mit Hilfe einer Kapillare filtriert. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum blieben 250 mg schwarzes Pulver und ein braun-schwarz beschichteter Schlenkkolben zurück.

In einer weiteren Untersuchung wurden 480 mg (1,9 mmol)  $S_3N_3Cl_3$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$  und 440 mg (1,8 mmol) MTO in 15 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Die  $S_3N_3Cl_3$ -Lösung wurde auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und die MTO-Lösung unter Rühren in 2 ml Schritten über 1 h zugesetzt. Nach der vollständigen Zugabe wurde die Kühlung unterbrochen und das Reaktionsgemisch im Kältebad langsam erwärmt. Bis  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  konnte keine merkliche Reaktion oder Farbänderung festgestellt werden. Ab  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Farbe der Lösung langsam intensiver und ab  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Lösung rot. Nach 24 h war die Lösung schwarz, ein schwarzer Belag hatte sich an der Glaswand des Schlenkkolbens abgeschieden und ein schwarzer Feststoff war ausgefallen. Die Suspension wurde filtriert und das schwarze Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet. Die Masse betrug 390 mg.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen an dem entstandenen Produkt werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

### 6.14 Reaktion von $S_4N_4$ mit MTO

Die Umsetzung von  $S_4N_4$  mit MTO wurde zum einen in Form einer Festkörper-Gasphasenreaktion und zum anderen in Methylenchlorid durchgeführt.

380 mg (2,0 mmol)  $S_4N_4$  wurden vorsichtig und in kleinen Portionen fein gemörst und unter Argon zusammen mit 250 mg (1,0 mmol) MTO in einen 20 ml Schlenkkolben überführt und mit Hilfe eines Rührfisches vermischt. Anschließend wurde der Kolben kurz evakuiert ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) und dann dicht verschlossen. Bereits nach 20 min färbte sich das gelb-orange Pulver schwarz. Danach wurde der Schlenkkolben für 20 Tage bei 55 °C in einem Ofen gelagert. Dabei bildete sich an der Glaswand ein in der Durchsicht bräunlicher Belag, welcher in Reflexion bronze-gold-farben schimmerte. Das Produkt bildete ein schwarzes Pulver, welches anschließend für ca. 6 h im Vakuum von überschüssigem MTO gereinigt wurde. Das Produkt wurde gewogen (560 mg) und analysiert. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.2 diskutiert.

Zur Erhöhung der Reaktivität und um eine Reaktion des gesamten  $S_4N_4$  zu ermöglichen, wurde die Reaktion in Lösung durchgeführt. Hierfür wurden 290 mg (1,1 mmol) MTO in 10 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und langsam zu einer Suspension von 410 mg (2,2 mmol)  $S_4N_4$  getropft. Innerhalb von 3 h änderte sich die Farbe der Lösung dabei von gelb über rot nach rot-braun. Nach 18 h wies die Suspension in Durchsicht eine braune Farbe und einen im reflektierten Licht braun-bronze-farbenen Belag auf der Glaswand auf. Zudem fiel ein schwarzes Pulver aus. Das Rühren wurde 10 Tage fortgesetzt, die Suspension filtriert, das Produkt zweimal mit je 25 ml  $CH_2Cl_2$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es blieben 250 mg eines schwarzen, feinpulvrigen Feststoffes. Die Ergebnisse der Analytik werden in Kapitel 5.2 diskutiert.

#### Durchführung der temperaturabhängigen NMR-Spektroskopie-Studie:

In 2 separaten NMR-Röhrchen wurden 15 mg MTO und 20 mg  $S_4N_4$  in je 2 ml  $CD_2Cl_2$  gelöst. Beide Lösungen wurden auf -10 °C gekühlt und mit Hilfe einer Spritze unter Luftabschluss vereinigt.

### 6.15 Durchführung der Röntgenbeugungsstudien

Dieses Kapitel fasst die experimentellen Details und Daten der durchgeführten Einkristall-Röntgenbeugungsstudien zusammen. Datengewinnung, Datenreduktion und Strukturlösung wurden in Kooperation mit Herrn Christoph Hauf oder Herrn Andreas Fischer durchgeführt.

#### 6.15.1 Röntgenbeugungsstudie an $[\text{CoCp}_2]^+[\text{ReO}_4]^-$

Die Messung wurde in Kooperation mit Herrn Andreas Fischer durchgeführt.

Datengewinnung: Die Gewinnung der Einkristalle wird in Kapitel 6.4 beschrieben. Der für die Röntgenstrukturanalyse gemessene Kristall hatte eine Größe von  $0,113 \times 0,141 \times 0,163$  mm und wurde mit Hilfe von perfluoriertem Polyether auf einem MiTeGen Micromount fixiert, welcher anschließend mit einem Goniometerkopf auf ein Microsource-Diffraktometer der Firma Bruker montiert wurde. Der Kristall wurde mit flüssigem Stickstoff über ein spezielles Kühlsystem (Oxford Cryostream) bei einem mittleren Temperaturgradienten von  $-2$  K/min innerhalb von 40 min auf  $220(2)$  K abgekühlt. Eine Kühlung zu tieferen Temperaturen führte zu einem strukturellen Phasenübergang der Verbindung, der im Rahmen dieser Dissertation nicht näher untersucht wurde. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgten mit an einer Quazar-Montel-Optik monochromatisierter Silber Strahlung ( $\lambda = 0,56078$  Å), welche durch eine „Incoatec Microfocus Source“-Röntgenquelle (Betrieb mit 50 kV und 0,6 mA) erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte mit  $\omega$ -Scans (Run 1:  $20^\circ < \omega < 200^\circ$ ;  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ ;  $\varphi = 0^\circ$ ; Scanzeit: 60 s; Run 2:  $20^\circ < \omega < 200^\circ$ ;  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ ;  $\varphi = 90^\circ$ ; Scanzeit: 60 s; Run 3:  $20^\circ < \omega < 200^\circ$ ;  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ ;  $\varphi = 180^\circ$ ; Scanzeit: 60 s) bei einem Detektorabstand von 59,4 mm.

Datenreduktion: Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 27 aufgeführt. Der finale Datensatz bestand aus 12035 Reflexen. Die Elementarzelle wurde mit Hilfe des Programmes SAINT [226] bestimmt. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS [227]. Dabei wurden 127 statistisch diskrepante oder Symmetrie verbotene Reflexe ermittelt und verworfen ( $h$ : (-13/12);  $k$ : (-13/12);  $l$ : (-19/17)). Die abschließende Mittelung erfolgte mit JANA2006 [59]. Dabei wurden zunächst 26 Reflexe aufgrund systematischer Auslöschung verworfen und 11882 Reflexe zu 2078 gemittelten Reflexen reduziert (1865 mit  $I > 2\sigma(I)$ );  $R_{\text{int}} = \Sigma |F_0^2 - F_{\text{gemittelt}}^2| / \Sigma F_0^2 = 0,026$ .

<b>Kristallparameter:</b>	
Empirische Formel:	CoC <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ReO <sub>4</sub>
Formelgewicht [a. m. u.]:	219,66
Kristallform und -farbe:	Block; gelb
Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3 <sub>2</sub> 21 (Int. Tab. Nr. 154)
<i>a</i> [Å]:	8,9393(11)
<i>b</i> [Å]:	8,9393(11)
<i>c</i> [Å]:	12,3296(16)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]:	853,3(3)
Z:	3
$\rho_{\text{ber}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	2,5641
F(000):	612
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	6,477
Flack-Parameter	0,01(3)

Tabelle 27: Kristallographische Daten von [CoCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[ReO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

**Strukturlösung und Verfeinerung:** Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SUPERFLIP/EDMA [228, 229] mittels Charge-Flipping gelöst. Die finale Verfeinerung von 53 Parametern, welche mit dem Programm JANA2006 durchgeführt wurde, konvergierte mit  $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0| = 0,0384$ ;  $wR_2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2} = 0,0543$ ;  $Goof = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (NO - NP)]^{1/2} = 3,09$ . Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotrope atomare Auslenkungsparameter sowie Gram-Charlier-Parameter [230] zur Beschreibung der anharmonischen Schwingungen bis zur 4. Ordnung verfeinert. Alle Kohlenstoffatome wurden durch denselben, isotropen Temperaturfaktor beschrieben und die Winkel im Cp-Ring auf ideale 108 ° gesetzt. Wasserstoffatome wurden im idealen Abstand von 0,96 Å platziert. Die Fehlordnung des Cyclopentadienyl-Rings konnte mittels zweier Fragmente mit den Anteilen 56 %/ 44 % modelliert werden. Die Winkel des ReO<sub>4</sub>-Fragments wurden zwar auf den idealen tetraedrischen Winkel von 109,47 ° gesetzt, die vorliegende Fehlordnung konnte jedoch nicht vollständig aufgelöst werden. Die Restelektronendichte betrug nach dem letzten Verfeinerungszyklus (*Shift/Error* < 0,001) +2,20/-1,25 eÅ<sup>3</sup>.



6.15.2 *Röntgenbeugungsstudie an  $C_{25}H_{19}N_2O_3Re$* 

Die Messung wurde in Kooperation mit Herrn Christoph Hauf durchgeführt.

Datengewinnung: Die Gewinnung der Einkristalle ist in Kapitel 6.5 beschrieben. Der für die Röntgenstrukturanalyse gemessene Kristall hatte eine Größe von 0,33 x 0,2 x 0,1 mm und wurde mit Hilfe von perfluoriertem Polyether auf einem MiTeGen Micromount fixiert, welcher anschließend mit einem Goniometerkopf auf ein STOE IPDS II Diffraktometer montiert wurde. Der Kristall wurde mit flüssigem Stickstoff über ein spezielles Kühlsystem (Oxford Cryostream) bei einem mittleren Temperaturgradienten von -2 K/min innerhalb von 50 min auf 200(2) K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgten mit an Graphit monochromatisierter Molybdän  $K_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), welche durch eine sealed-tube Röntgenröhre (Betrieb mit 50 kV und 35 mA) erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte mit  $\omega$ -Scans ( $0^\circ < \omega < 180^\circ$ ;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $\varphi = 0^\circ$  und  $0^\circ < \omega < 180^\circ$ ;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $\varphi = 90^\circ$ ; Scanzeit: 180 s) bei einem Detektorabstand von 130 mm; die Messzeit betrug insgesamt 18 h.

Datenreduktion: Die finalen kristallographischen Parameter sind in Tabelle 28 aufgeführt.

<b>Kristallparameter:</b>	
Empirische Formel:	$C_{25}H_{19}N_2O_3Re$
Formelgewicht [a. m. u.]:	666,56 (inkl. $CH_2Cl_2$ )
Kristallform und -farbe:	Block; gelb
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe	$P 4_1 2_1 2$ (Int. Tab. Nr. 92)
$a$ [ $\text{\AA}$ ]:	12,0488(3)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]:	12,0488(3)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]:	32,9859(9)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]:	4788,7(2)
Z:	8
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]:	1,849
$F(000)$ :	2592
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]:	5,330

Tabelle 28: Kristallographische Daten von Methyl(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)-trioxorhenium.

Der finale Datensatz bestand aus 57780 Reflexen. 4073 statistisch diskrepante oder Symmetrie verbotene Reflexe wurden verworfen. Die Elementarzelle wurde durch least-square

Verfeinerung von 61362 Reflexpositionen ( $2,5^\circ < 2\theta < 52,4^\circ$ ) mittels des Programms X-Area [231] bestimmt. An den Daten wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt. Schließlich wurden 53707 ( $3,6^\circ < 2\theta < 51,4^\circ$ ;  $h$ : (-14/14);  $k$ : (-14/14);  $l$ : (-40/40)) Reflexe zu 4530 unabhängigen Reflexen (4176 mit  $I > 2\sigma(I)$ ) gemittelt;  $R_{\text{int}} = \Sigma |F_0^2 - F_{\text{gemittelt}}^2| / \Sigma F_0^2 = 0,04$ .

**Strukturlösung und Verfeinerung:** Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SIR92 mittels direkter Methoden gelöst [232]. Die finale Verfeinerung von 308 Parametern, welche mit dem Programm SHELXL-97 [233] durchgeführt wurde, konvergierte mit  $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0| = 0,0444$ ;  $wR_2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2} = 0,0965$ ;  $\text{GooF} = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (NO - NP)]^{1/2} = 1,187$ . Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotrope atomare Auslenkungsparameter frei verfeinert. Die Restelektronendichte betrug nach dem letzten Verfeinerungszyklus ( $\text{Shift/Error} < 0,001$ )  $+1,305 / -1,066 \text{ e}\text{\AA}^3$ .

### 6.15.3 Röntgenbeugungsstudie an $[S_5N_5]^+[FeCl_4]^-$

Die Messung wurde in Kooperation mit Herrn Christoph Hauf durchgeführt.

**Datengewinnung:** Die Synthese von Einkristallen erfolgte durch Aufnehmen von 50 mg  $S_5N_5FeCl_4$  (Synthese siehe Kapitel 6.12) in 10 ml  $CH_3CN$  und das langsame Auskristallisieren der Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$ . Dabei entstanden ocker-orange farbene, nadelförmige Kristalle. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall der Größe  $0,37 \times 0,2 \times 0,07 \text{ mm}$  ausgewählt und mit Hilfe von perfluoriertem Polyether auf einem MiTeGen Micromount fixiert, welcher anschließend mit einem Goniometerkopf auf ein STOE IPDS II Diffraktometer montiert wurde. Der Kristall wurde mit flüssigem Stickstoff über ein spezielles Kühlsystem (Oxford Cryostream) bei einem mittleren Temperaturgradienten von  $-2 \text{ K/min}$  innerhalb von 100 min auf  $100(2) \text{ K}$  abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgten mit an Graphit monochromatisierter Molybdän  $K_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), welche durch eine sealed-tube Röntgenröhre (Betrieb mit 50 kV und 35 mA) erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte mit  $\omega$ -Scans ( $0^\circ < \omega < 180^\circ$ ;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $\varphi = 0^\circ$  und  $0^\circ < \omega < 30^\circ$ ;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $\varphi = 90^\circ$ ; Scanzeit: 600 s) bei einem Detektorabstand von 110 mm; die Messzeit betrug insgesamt 41 h.

**Datenreduktion:** Die finalen kristallographischen Parameter sind in Tabelle 29 aufgeführt. Der finale Datensatz bestand aus 21985 Reflexen [ $7,6^\circ < 2\theta < 56,1^\circ$ ;  $h$ : (-12/12);  $k$ : (-17/17);  $l$ : (-26/26)]. 2511 statistisch diskrepante oder Symmetrie verbotene Reflexe wurden verworfen. Die Elementarzelle wurde durch least-square Verfeinerung von 23820 Refl-

expositionen ( $7,6^\circ < 2\theta < 56,6^\circ$ ) mittels des Programms X-Area [231] bestimmt. An den Daten wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt. Schließlich wurden 19474 ( $7,6^\circ < 2\theta < 55,0^\circ$ ) Reflexe zu 3049 unabhängigen Reflexen (2472 mit  $I > 2\sigma(I)$ ) gemittelt;  $R_{\text{int}} = \Sigma |F_0^2 - F_{\text{gemittelt}}^2| / \Sigma F_0^2 = 0,04$ .

<b>Kristallparameter:</b>	
Empirische Formel:	$\text{S}_5\text{N}_5\text{FeCl}_4$
Formelgewicht [a. m. u.]:	428,02
Kristallform und -farbe:	Nadelförmig; ocker-orange
Kristallsystem:	Orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$ (Int. Tab. Nr. 62)
$a$ [Å]:	9,3097(6)
$b$ [Å]:	13,7421(9)
$c$ [Å]:	20,0286(12)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	2562,4(3)
Z:	8
$\rho_{\text{ber}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	2,219
$F(000)$ :	1672
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	2,797

Tabelle 29: Kristallographische Daten von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$ .

**Strukturlösung und Verfeinerung:** Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SIR92 mittels direkter Methoden gelöst [232]. Die finale Verfeinerung von 145 Parametern, welche mit dem Programm SHELXL-97 [233] durchgeführt wurde, konvergierte mit  $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0| = 0,047$ ;  $wR_2 = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2} = 0,0742$ ;  $\text{GooF} = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (NO - NP)]^{1/2} = 0,988$ . Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotrope atomare Auslenkungsparameter frei verfeinert. Die Restelektronendichte betrug nach dem letzten Verfeinerungszyklus ( $\text{Shift/Error} < 0,001$ )  $+0,792/-0,627 \text{ eÅ}^3$ .

#### 6.15.4 Röntgenbeugungsstudie an $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$

Die Messung wurde in Kooperation mit Herrn Andreas Fischer durchgeführt.

**Datengewinnung:** Die Einkristalle wurden anhand der Syntheseroute in Kapitel 6.10.1 hergestellt. Dabei entstanden orange Kristalle. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall der Größe  $0,45 \times 0,3 \times 0,1 \text{ mm}$  ausgewählt und mit Hilfe von perfluoriertem Polyether

auf einem MiTeGen Micromount fixiert, welcher anschließend mit einem Goniometerkopf auf ein STOE IPDS II Diffraktometer montiert wurde. Der Kristall wurde mit flüssigem Stickstoff über ein spezielles Kühlsystem (Oxford Cryostream) bei einem mittleren Temperaturgradienten von -2 K/min innerhalb von 100 min auf 100(2) K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgten mit an Graphit monochromatisierter Molybdän  $K_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), welche durch eine sealed-tube Röntgenröhre (Betrieb mit 50 kV und 35 mA) erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte mit  $\omega$ -Scans (Run 1:  $0^\circ < \omega < 180^\circ$ ;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $\varphi = 0^\circ$ ; Scanzeit: 600 s; Run 2:  $0^\circ < \omega < 180^\circ$ ;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $\varphi = 90^\circ$ ; Scanzeit: 840 s; Run 3:  $0^\circ < \omega < 34^\circ$ ;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $\varphi = 180^\circ$ ; Scanzeit: 600 s) bei einem Detektorabstand von 110 mm; die Messzeit betrug insgesamt 78 h.

**Datenreduktion:** Die finalen kristallographischen Parameter sind in Tabelle 30 aufgeführt. Der finale Datensatz bestand aus 5009 Reflexen. 1072 statistisch diskrepante oder Symmetrie verbotene Reflexe wurden verworfen. Die Elementarzelle wurde durch least-square Verfeinerung von 10605 Reflexpositionen ( $9,6^\circ < 2\theta < 56,7^\circ$ ) mittels des Programms X-Area [231] bestimmt. An den Daten wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt. Schließlich wurden 3937 ( $10,1^\circ < 2\theta < 54,9^\circ$ ;  $h$ : (-7/7);  $k$ : (-10/10);  $l$ : (-8/8)) Reflexe zu 1292 unabhängigen Reflexen (1276 mit  $I > 2\sigma(I)$ ) gemittelt;  $R_{\text{int}} = \sum |F_0^2 - F_{\text{gemittelt}}^2| / \sum F_0^2 = 0,034$ .

<b>Kristallparameter:</b>	
Empirische Formel:	$\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$
Formelgewicht [a. m. u.]:	195,13
Kristallform und -farbe:	Block; orange
Kristallsystem:	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$ (Int. Tab. Nr. 4)
$a$ [Å]:	5,4659(8)
$b$ [Å]:	8,5196(9)
$c$ [Å]:	6,501(1)
$\beta$ [°]:	102,308(12)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	295,78(7)
Z:	2
$\rho_{\text{ber}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	2,191
$F(000)$ :	192
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	2,023

Tabelle 30: Kristallographische Daten von  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ .

**Strukturlösung und Verfeinerung:** Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SIR92 mittels direkter Methoden gelöst [232]. Die finale Verfeinerung von 64 Parametern, welche mit dem Programm SHELXL-97 [233] durchgeführt wurde, konvergierte mit  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0,0289$ ;  $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0,0791$ ;  $Goof = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (NO - NP)]^{1/2} = 1,139$ . Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotrope atomare Auslenkungsparameter frei verfeinert. Die Restelektronendichte betrug nach dem letzten Verfeinerungszyklus ( $Shift/Error < 0,001$ )  $+0,484/-0,350$  eÅ<sup>3</sup>.

#### 6.15.5 Röntgenbeugungsstudie an $[S_5N_5]^+[AsF_6]^-$

Die Messung wurde in Kooperation mit Herrn Christoph Hauf durchgeführt.

**Datengewinnung:** Die Gewinnung der Einkristalle wird in Kapitel 6.10.1 beschrieben. Der für die Röntgenstrukturanalyse gemessene Kristall hatte eine Größe von 0,19 x 0,22 x 0,04 mm und wurde mit Hilfe von perfluoriertem Polyether auf einem MiTeGen Micromount fixiert, welcher anschließend mit einem Goniometerkopf auf ein Microsource-Diffraktometer der Firma Bruker montiert wurde. Der Kristall wurde mit flüssigem Stickstoff über ein spezielles Kühlsystem (Oxford Cryostream) bei einem mittleren Temperaturgradienten von -2 K/min innerhalb von 100 min auf 100(2) K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung erfolgten mit an einer Quazar-Montel-Optik monochromatisierter Silber Strahlung ( $\lambda = 0,56078$  Å), welche durch eine „Incoatec Microfocus Source“-Röntgenquelle (Betrieb mit 50 kV und 0,6 mA) erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte mit  $\omega$ -Scans (Run 1:  $20^\circ < \omega < 200^\circ$ ;  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ ;  $\varphi = 0^\circ$ ; Scanzeit: 90 s; Run 2:  $20^\circ < \omega < 200^\circ$ ;  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ ;  $\varphi = 90^\circ$ ; Scanzeit: 90 s; Run 3:  $20^\circ < \omega < 110^\circ$ ;  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ ;  $\varphi = 180^\circ$ ; Scanzeit: 90 s) bei einem Detektorabstand von 59,4 mm; insgesamt wurden bei einer Messzeit von 24 h 900 Frames aufgenommen.

**Datenreduktion:** Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 31 aufgeführt. Der finale Datensatz bestand aus 18684 Reflexen. Die Elementarzelle wurde mit Hilfe des Programmes SAINT [226] durch Integration und Indizierung über 7215 Reflexpositionen ( $4,7^\circ < 2\theta < 42,2^\circ$ ) bestimmt. Eine numerische Absorptionskorrektur und Mittelung erfolgte mit dem Programm SADABS [227]. 2166 statistisch diskrepante oder Symmetrie verbotene Reflexe wurden mit dem Programm SORTAV [234] ermittelt und verworfen. Dadurch wurden 16518 ( $4,3^\circ < 2\theta < 42,3^\circ$ ;  $h$ : (-16/16);  $k$ : (-12/15);  $l$ : (-17/17)) Reflexe zu 2409 unabhängigen Reflexen (2083 mit  $I > 2\sigma(I)$ ) gemittelt;  $R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - F_{\text{gemittelt}}^2| / \Sigma F_o^2 = 0,037$ .

<b>Kristallparameter:</b>	
Empirische Formel:	$S_5N_5AsF_6$
Formelgewicht [a. m. u.]:	419,32
Kristallform und -farbe:	Plättchen; gelb
Kristallsystem:	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P b c a$ (Int. Tab. Nr. 61)
$a$ [Å]:	12,926(2)
$b$ [Å]:	12,188(2)
$c$ [Å]:	13,830(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	2178,8(7)
Z:	8
$\rho_{\text{ber}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	2,557
F(000):	1616
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	2,163

Tabelle 31: Kristallographische Daten von  $[S_5N_5]^+[AsF_6]^-$ .

**Strukturlösung und Verfeinerung:** Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SIR92 mittels direkter Methoden gelöst [232]. Die finale Verfeinerung von 154 Parametern, welche mit dem Programm SHELXL-97 [233] durchgeführt wurde, konvergierte mit  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0,0317$ ;  $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0,0661$ ;  $Goof = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (NO - NP)]^{1/2} = 1,100$ . Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotrope atomare Auslenkungsparameter frei verfeinert. Die Restelektronendichte betrug nach dem letzten Verfeinerungszyklus ( $Shift/Error < 0,001$ )  $+0,516/-0,487$  eÅ<sup>3</sup>.

### 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Synthese, die Polymerisation und die Gasphasenabscheidung von keramischem MTO und Polythiazyl im Hinblick auf einen Einsatz als dünnes, transparentes und gut leitfähiges Elektrodenmaterial untersucht und weiterentwickelt. Dabei wurde das Ziel verfolgt, neue Ersatzmaterialien zu identifizieren, die das Potential besitzen, mittel- bis langfristig ITO als Standardelektrodenmaterial zu ersetzen. Darüber hinaus wurde der jeweils zugrunde liegende Polymerisationsprozess in keramischem MTO und Polythiazyl tiefergehend analysiert, um einen direkten Zusammenhang zwischen Polymerisation und resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der dünnen Schichten abzuleiten.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem metallorganischen Precursor Methyltrioxorhenium (MTO). Die Polymerisation von MTO konnte durch den Einsatz verschiedener Basen chemisch katalysiert werden. So benötigt man zur Polymerisation aus der Schmelze ohne Katalysator eine Temperatur von ca. 106 °C, während in Wasser 80 °C, in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin 55 °C und in flüssigem NH<sub>3</sub> schon Temperaturen von unter 0 °C für die Polymerisation ausreichen. Die Polymerisation in NH<sub>3</sub> verläuft dabei über die Ausbildung mehrerer thermolabiler Zwischenstufen, welche in dieser Arbeit teilweise identifiziert, kristallisiert und röntgenographisch untersucht wurden. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Aktivierung der Re-C Bindung nicht über die Bildung eines einfach koordinierten MTO-NH<sub>3</sub> Adduktes erfolgt, sondern über das Diaddukt CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Diese Verbindung ist nur bei Temperaturen unter -30 °C stabil und geht unter Vakuum bei RT schnell zu dem Sauerstoff-verbrückten Komplex [CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·(NH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> über, welcher stark aktivierte Re-C und Re-O Bindungen aufweist. Diese signifikante Aufweitung ermöglicht die Polymerisation schon bei Temperaturen um 0 °C, da über die Aktivierung der Re-C Bindung die Abspaltung von Methylradikalen und somit die Bildung von Re(VI)-Zentren erleichtert wird, die letztendlich als Quelle der itineranten Elektronen in polymerem, keramischem MTO dienen.

Für die Abscheidung von dünnen, leitfähigen Schichten konnte die Polymerisation bei 110 °C thermisch induziert werden. Dabei wurden mit Hilfe eines Temperaturgradienten von ca. 5 °C reproduzierbar 20 - 200 µm dicke Schichten von keramischem MTO auf Glas abgeschieden. Diese wiesen einen metallischen Widerstandsverlauf bei einem spezifischen Widerstand von  $\rho_{RT} = 2,6 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  auf. Auf Grund seiner zweidimensionalen Eigenschaften stellt keramisches MTO ein hervorragendes Interkalationssystem für metallorganische Gastmoleküle dar. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Interkalation von CoCp<sub>2</sub> dabei im Ge-

gensatz zu  $\text{FeCp}_2$  oder  $\text{NiCp}_2$  die benötigte Polymerisationstemperatur auf 95 °C senkt. Der Grund dafür liegt im hohen Reduktionspotential des  $\text{CoCp}_2$ , welches zu einer Aktivierung der Re-C und Re-O Bindungsabstände führt. Die Zunahme des Interkalationsgrades führt dabei jedoch zu einer steigenden Lokalisierung von Elektronen an den Rheniumzentren, was wiederum eine Verschlechterung der spezifischen Leitfähigkeit der Schichten bedingt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von keramischem MTO liegt nur um einen Faktor 10 unter der Leitfähigkeit von ITO. Die schlechtere optische Transparenz von keramischem MTO und *poly*-MTO spricht jedoch weiterhin für die Verwendung von ITO, insbesondere beim Einsatz im Bereich optisch hoch-transparenter Elektrodenmaterialien. In Bereichen, in denen diese Transparenz nicht ausschlaggebend ist, könnte keramisches MTO jedoch als alternatives Elektrodenmaterial eingesetzt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Schwefel-Stickstoff-Systemen, allen voran der polymeren Verbindung Polythiazyl. Es wurden Röntgenbeugungsstudien an Einkristallen von  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  und  $[\text{S}_5\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  durchgeführt. Diese belegen die in Kapitel 3.3 diskutierten Bindungsverhältnisse in cyclischen S-N-Verbindungen.

An den synthetisierten  $(\text{SN})_x$  Einkristallen wurden temperaturabhängige Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsstudien sowie spezifische Wärmemessungen durchgeführt. Zudem wurde das elektrische Widerstandsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dabei wurde bei tiefen Temperaturen ( $> 60$  mK) insbesondere der Einfluss von paramagnetischen Zentren an Kettenenden und -brüchen innerhalb der  $(\text{SN})_x$ -Fasern auf die physikalischen Eigenschaften der Einkristalle untersucht. Die Auswertung der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen ergab, dass in  $(\text{SN})_x$  bis zu jedes 1760. Atom ein magnetisches Moment trägt. Diese magnetischen Momente bedingen zum einen die Ausbildung eines Minimums im elektrischen Widerstand bei  $T_{\min} = 20$  K auf Grund des Kondo-Effektes, zum anderen haben sie einen direkten Einfluss auf die supraleitende Sprungtemperatur von  $(\text{SN})_x$ . Es konnte anhand des elektrischen Widerstandes und der spezifischen Wärme im Bereich von  $T_c$  gezeigt werden, dass das Anlegen eines magnetischen Feldes entgegen der gängigen Theorien die supraleitende Sprungtemperatur bis zu einer kritischen Magnetfeldstärke ansteigen lässt und erst anschließend wieder unterdrückt. Dieser Effekt konnte durch die Polarisation und die dadurch bedingte Ausrichtung der paramagnetischen Streuzentren im Magnetfeld erklärt werden.

Für die Abscheidung von  $(\text{SN})_x$  in dünnen Schichten wurden vier verschiedene Syntheserouten optimiert und anschließend miteinander hinsichtlich der Durchführbarkeit, Wirtschaft-



lichkeit, Reinheit der Produkte und Synthesedauer verglichen. Dabei konnte die  $(\text{SN})_x$  Synthese durch die Hydrolyse von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  als schneller, einfacher und kostengünstiger Zugang zu großen Mengen an polykristallinem  $(\text{SN})_x$  exploriert werden. Die Abscheidung der verschiedenen  $(\text{SN})_x$  Precursormaterialien erfolgte in einer speziellen CVD-Glasapparatur. Die erhaltenen Schichten aus den polykristallinen Bulkproben wiesen dabei einen deutlich höheren Widerstand als die Schichten auf, welche aus  $(\text{SN})_x$  Einkristallen gewonnen wurden. Erstere Schichten wiesen auch über den Temperaturbereich von 300 K bis 2 K halbleitendes Widerstandsverhalten auf, welches sich mit einem Modell für Elektronen-Hopping-Prozesse in granularen Metallen beschreiben ließ. Die gezielte Dotierung von  $(\text{SN})_x$  Einkristallen oder Schichten mit dem Elektronenakzeptor MTO zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gelang nicht. Der Grund hierfür liegt vermutlich in den zu schwach ausgeprägten Donoreigenschaften der freien Elektronenpaare in  $(\text{SN})_x$ , deren Stärke nicht für die Basen-induzierte Polymerisation von MTO ausreicht.

$(\text{SN})_x$  eignet sich ebenfalls wie *poly*-MTO hervorragend als Ersatzmaterial für ITO und wurde als solches in der Vergangenheit auch schon ausgiebig getestet. Lediglich die bisher übliche zeitaufwändige und gefährliche Syntheseroute (Explosionsgefahr) der  $(\text{SN})_x$  Einkristalle stand einem kommerziellen Durchbruch bisher im Weg. Hier kann der Zugang über die in dieser Arbeit optimierten Syntheserouten, allen voran via Hydrolyse von  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  Abhilfe schaffen. Allerdings sollte hier durch weitere Verfeinerung der Synthese- und Prozessparameter versucht werden, noch homogenere und phasenreinere Beschichtungen zu erzeugen, um die elektrische Leitfähigkeit der abgeschiedenen  $(\text{SN})_x$  Schichten zu erhöhen.

## Chemikalienübersicht

Tabelle 32 zeigt eine Übersicht der zum Einsatz gekommenen Chemikalien und chemischen Hilfsmittel. Neben Herkunft, Reinheit und Molgewicht werden Reinigungsschritte und Lagerung angegeben.

Reagenz	Herkunft	Reinheit [%]	Molgewicht [g/mol]	Aufreinigung/ Trocknung
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	> 99	135,04	--
SOCl <sub>2</sub>	Acros	> 99,7	118,97	Bei 76 °C über Ph <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P destilliert
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	> 98	134,97	Destillation bei 70 °C
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	Merck	> 98	61,04	Getrocknet über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und anschließend destilliert
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Merck	> 99	72,11	Grubbs-Apparatur
CH <sub>3</sub> CN	Merck	> 99,9	41,05	Lagerung in Ar-Box über Molsieb
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	Merck	> 99,7	74,12	Grubbs-Apparatur
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	> 99,8	84,93	Getrocknet über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und anschließend destilliert
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	VWR	33 in H <sub>2</sub> O	34,02	--
SO <sub>2</sub>	Linde Gas	3.8	64,07	über CaH <sub>2</sub> gelagert
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Merck	> 99	92,14	Grubbs-Apparatur
CDCl <sub>3</sub>	Deutero	> 99,8	120,38	Lagerung in Ar-Box
[Bu <sub>4</sub> N][PF <sub>6</sub> ]	Alfa Aesar	98	387,5	Lagerung in Ar-Box
[Bu <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ]	Sigma Aldrich	98	329,28	Lagerung in Ar-Box
NH <sub>4</sub> Cl	Merck	> 99,5	53,49	--
S	Fluka	> 99,5	32,07	--
Al (200 mesh)	Acros	99	26,98	Lagerung in Ar-Box
AgAsF <sub>6</sub>	ABCR	97	296,78	Lagerung in Ar-Box
CaSO <sub>4</sub>	Merck	wasserfrei	136,14	--
(MeCOO) <sub>2</sub> Zn*2 H <sub>2</sub> O	Merck	> 99,5	219,49	--
Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	2,0 M in Toluol	72,08	Lagerung in Ar-Box
Re (Pulver)	Sekom	> 99,9	186,21	Lagerung in Ar-Box
Silberwolle (Ø 0,05mm)	Aldrich	>99,9	107,87	Lagerung in Ar-Box
AgNO <sub>3</sub>	Merck	pro analysi	169,87	--

Cl <sub>2</sub>	Linde Gas	2.8	35,45	--
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NH	Alfa Aesar	> 98	161,39	Lagerung in Ar-Box
CH <sub>3</sub> C(=O)Cl	Merck	> 98	78,50	Destillation bei 55°C
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	Alfa Aesar	2,5 M in Hexan	64,06	gekühlt unter Schutzgas
Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	Merck	99	115,21	Lagerung in Ar-Box
FeCl <sub>3</sub>	Merck	> 98	162,21	Refluxiert in SOCl <sub>2</sub>
PCl <sub>3</sub>	Merck	> 99	137,33	--
Bphen	Sigma Aldrich	> 99	332,41	Lagerung in Ar-Box
Cobaltocen	--	--	189,11	Eigene Synthese
Nickelocen	--	--	188,87	Eigene Synthese
Ferrocen	--	--	186,02	Eigene Synthese
KBr	Alfa Aesar	> 99	119,01	Lagerung in Ar-Box
Silberleitlack	Ferro GmbH	--	--	Verdünner: Aceton
Pelco Gold Paste	Ted Pella Inc.	--	--	Verdünner: 2-Etoxy-Ethanol

Tabelle 32: Übersicht der verwendeten Chemikalien und Hinweise zu Aufreinigung, Trocknung oder Lagerung; wenn keine speziellen Hinweise vermerkt sind, wurde die Chemikalie wie gekauft verwendet und nicht unter Schutzgas gelagert.

## **Instrumentierung**

### **ICP-OES-Analytik:**

Für die ICP-OES-Analysen wurde das Gerät Vista MPX von VARIAN und für die chemischen Aufschlussverfahren wurde das Mikrowellen-Laborsystem MLS-ETHOS plus von MLS GmbH verwendet. Für die chemischen Aufschlüsse wurden die Proben in Königswasser mit Hilfe von Mikrowellenbestrahlung aufgelöst und über Verdünnungsreihen auf den für die ICP-Analytik der jeweiligen Elemente geeigneten Konzentrationsbereich eingestellt.

### **Elementaranalytik:**

Die Elementaranalysen wurden am Vario EL III der Firma ELEMENTAR Analysensysteme GmbH durchgeführt. Das Gerät erlaubt grundsätzlich C-, H-, N-, O-, S- Analysen, muss allerdings für Sauerstoff-Analytik umgebaut werden. Für die Messungen wurden von der jeweiligen Probe je dreimal zwischen 2 und 5 mg in ein Zinnschiffchen eingewogen und diese anschließend analysiert.

### **NMR-Spektroskopie:**

Die NMR-Studien wurden am Gerät Mercury Plus 400 der Firma VARIAN durchgeführt. Das Gerät wurde mit einer  $^1\text{H}$ -Frequenz von 400,4 MHz und einer  $^{13}\text{C}$ -Frequenz von 100,7 MHz betrieben.

### **IR-ATR-Spektroskopie:**

Die IR-Spektren wurden mit einem Thermo Nexus FT-IR Spektrometer, welches mit einer ATR-Einheit ausgestattet war, aufgenommen. Das Gerät ermöglicht Messungen im Bereich zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$ . Als Software kam das Programm Omnic 6.1a (Firmware 7.18) zum Einsatz. Für die IR-Messungen in Transmissionsgeometrie wurden je 4 mg der Probe mit 400 mg wasserfreiem KBr fein gemörstert und das entstehende Pulvergemisch für 10 min bei 7 Tonnen Druck zu einem Pellet mit 13 mm Durchmesser und ca. 1 mm Dicke gepresst.

### **PPMS:**

Die spezifischen DC-Widerstandsmessungen wurden in einem PPMS der Firma Quantum Design durchgeführt. Mit diesem Gerät kann man den elektrischen Widerstand im Temperaturbereich zwischen 1,8 K und 400 K und in Magnetfeldern bis zu 9 T messen. Die Steuerung

der Temperatur und des Magnetfeldes funktioniert wie beim MPMS 7 (SQUID). Der DC-Widerstand der Proben wurde mit einer Vierpunktmethode ermittelt. Hierfür wurden Platindrähte mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  an die Lötstellen der Messplattform gelötet und anschließend mit Leitsilber auf der Probe kontaktiert. Über die Stromkontakte fließt ein bekannter Strom und an den Spannungskontakten wird der Spannungsabfall durch die Probe gemessen.

### **SQUID:**

Zur Bestimmung von magnetischen Eigenschaften wie Suszeptibilität  $\chi(T)$  oder Magnetisierung  $M(B)$  wurde ein SQUID-Magnetometer MPMS 7 von Quantum Design verwendet. Die Temperatur konnte im Bereich zwischen 1,9 K und 400 K kontinuierlich variiert werden. Der supraleitende Magnet erzeugt Magnetfelder bis zu 7 T. Die Magnetfelder sind im Messbereich (8 cm) homogen. Die Magnetisierung wird mit Hilfe einer supraleitenden Gradientenspule gemessen. Diese ist mit einem SQUID, das als Verstärker fungiert, verbunden. Die Probe wird mit Hilfe eines Probenhalters, der mit einem Schrittmotor angetrieben wird, durch die Gradientenspule bewegt. Auf Grund der Bewegung der Probe durch diese Spule, wird in der Spule eine Spannung induziert. Aus dem ortsabhängigen Spannungssignal  $U(r)$ , das mit Hilfe eines DC-SQUID verstärkt wird, kann das magnetischen Moment  $m$  der Probe bestimmt werden.

### **GC-MS:**

Die analytischen Untersuchungen wurden an einem VARIAN CP-3800 in Verbindung mit einem VARIAN Saturn 2200 durchgeführt.

### **Elektrochemie-Setup:**

Für die elektrochemischen Synthesen kam ein VoltaLab PST050 Potentiostat/Galvanostat der Firma Radiometer Analytical zum Einsatz. Das Gerät besitzt einen maximalen Strombereich von 1 A, eine maximale Regelspannung von  $\pm 15$  V und eine maximale Scan-Rate von 20 V/s bei einer Auflösung von 60  $\mu\text{V}$ . Die vollautomatische Steuerung des Potentiostaten erfolgte über einen Laptop mit der Software VoltaMaster 4 (Version 7.05).

Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode der Firma Metrohm, die mit einer gesättigten Lithiumchloridlösung in Ethanol gefüllt war (Referenzpotential bei 20 °C: 148 mV  $\pm 10$  mV).

### **REM-EDX:**

Die REM-EDX Untersuchungen erfolgten mit Hilfe eines XL30 ESEM FEG der Firma FEI. An dieses angeschlossen war ein Energie-dispersives Röntgenspektrometer, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einem Lithium dotierten Silizium-Einkristall ausgestattet war. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mittels eines selbstklebenden Graphitpads auf einem Aluminiumträger. Die EDX-Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt.

### **Röntgendiffraktometer:**

Für die Durchführung der Röntgendiffraktionsstudien kamen 5 verschiedene Geräte zum Einsatz. Zur Auswertung und zum Untergrundabzug der Pulverspektren wurde die Software EVA Application von Bruker verwendet.

#### **D5000:**

Das Röntgenpulverdiffraktometer D5000 der Firma Siemens arbeitete in der Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) Geometrie mit Cu-K $_{\alpha}$  Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ). Die gemörserten Pulverproben wurden mit Hilfe von Laborfett auf einem drehbaren Probenhalter fixiert und zum Ausgleich von möglichen texturbedingten Vorzugsorientierungen im Pulver in einem Winkelbereich ( $2\theta$ ) von  $5^\circ$  bis  $90^\circ$  gemessen. Als Detektor wurde ein Szintillationszähler verwendet und die Messung der Proben erfolgte in Reflexion.

#### **Guinier-Kamera:**

Der Röntgenstrahl des Guinierdiffraktometers (Huber; Imaging Plate Guinier Camera G670) wurde mittels einer fein fokussierten Sealed-Tube Röntgenröhre (Seifert; DX-Cu $8^{\circ}0,4$ -S) mit einem Kupfertarget erzeugt. Die Anregungsspannung betrug 40 kV bei einem Röhrenstrom von 30 mA. Mittels eines fokussierenden Germanium (111) Monochromators (Huber; 616.2) entstand monochromatische Cu-K $_{\alpha 1}$  Röntgenstrahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ). Die Proben wurden mit Hilfe von Laborfett zwischen 2 Lagen von Mylarfolie präpariert; die Messung fand in Transmission statt. Die Messungen wurden in einem Scan-Bereich von  $0^\circ < 2\theta < 100^\circ$  mit einer Schrittweite von  $\Delta(2\theta) = 0,005^\circ$  durchgeführt. Die typische Belichtungszeit für eine Messung betrug zwischen 10 und 30 min. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden bis zu 100 Messungen durchgeführt und die einzelnen Diffraktogramme aufsummiert. Das Gerät war außerdem mit einem Kapillar-Pulverprobenhalter ausgestattet, welcher Messungen von luftempfindlichen Proben ermöglichte.

#### IPDS:

Das Zweikreis-Diffraktometer IPDS II wurde mit einer sealed-tube Röntgenquelle (Molybdänstrahlung:  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) der Firma STOE betrieben. Als Detektor kam eine Imaging Plate zum Einsatz. Die Einkristalle wurden unter Schutzgas mit Hilfe von Polyether in Glaskapillaren mit Durchmessern zwischen 0,3 mm und 0,7 mm oder auf MiTeGen Mikromounts präpariert. Die Messtemperaturen konnten zwischen RT und 100 K variiert werden.

#### Mikrosource-Einkristalldiffraktometer:

Das Dreikreis-Diffraktometer der Firma Bruker besaß eine I $\mu$ S („Incoatec Microfocus Source“)-Röntgenquelle (Silberstrahlung:  $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$ ) der Firma INCOATEC. Die Fokussierung und Monochromatisierung des Röntgenstrahls erfolgte über eine Quazar-Montel-Optik. Als Detektor kam ein APEX 2 CCD-Detektor zum Einsatz. Die Einkristalle wurden mit perfluoriertem Polyether auf MiTeGen Mikromounts präpariert. Messungen konnten im Temperaturbereich von RT bis 100 K durchgeführt werden.

#### Vierkreisdiffraktometer der Firma HUBER:

Das Vierkreisdiffraktometer der Firma Huber bestand aus einer geschlossenen Eulerwiege (Typ 512, 400 mm Innendurchmesser, 0,005 ° minimale Schrittweite für  $\chi$  und  $\varphi$ ) für den  $\chi$ - und den  $\varphi$ -Kreis und zwei weiteren Einkreisgoniometereinheiten (Typ 430 bzw. 440) für die  $\omega$ - und  $2\theta$ -Achse. Als Röntgenquelle kam eine Drehanode der Firma NONIUS (FR591) mit Molybdän-Target (Molybdänstrahlung:  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und einer maximalen Leistung von 5 kW zum Einsatz. Als Detektor war das IP-Detektor-System MAR345 der Firma MAR RESEARCH verbaut. Eine detaillierte Beschreibung des Geräteaufbaus ist in [43] zu finden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Studie von Roland Berger Strategy Consultants und der Prognos AG, Wegweiser Solarwirtschaft: PV-Roadmap 2020, München / Berlin **2010**.
- [2] K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices*, Wiley-VCH Verlag **2006**.
- [3] J. Gu, Z. Xiao, M. Xu, G. Wang, Z. Lu, S. Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1998**, 59, 27-30.
- [4] M. Gaillet, L. Yan, E. Tebou, *Thin Solid Films* **2007**, 516, 170-174.
- [5] D. Mergel, *Vakuum in Forschung und Praxis* **2004**, 16, 258-261.
- [6] J. C. Fan, *Applied Physics Letters* **1979**, 34, 515-517.
- [7] J. P. Zheng, H. S. Kwok, *Applied Physics Letters* **1993**, 63, 1-3.
- [8] P. A. Wäger, D. J. Lang, Seltene Metalle - Rohstoffe für Zukunftstechnologien, Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften Zürich **2010**.
- [9] G. Angerer, F. Marscheider-Weidemann, A. Lüllmann, L. Erdmann, M. Scharp, V. Handke, M. Marwede, Schlussbericht - Rohstoffe für Zukunftstechnologien, Fraunhofer Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung **2009**.
- [10] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. Meissner, A. Reller, B. Gleich, A. Rathgeber, T. Gaugler, H. U. Buhl, D. C. Sinclair, A. Loidl, *Nature Materials* **2011**, 10, 899-901.
- [11] H. G. Hilpert, A. E. Kröger, *DIW Wochenbericht Nr. 19* **2011**, 3-9.
- [12] B. Achzet, V. Zepf, S. Meissner, A. Reller, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 1913-1924.
- [13] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, *Advanced Materials* **1992**, 4, 653-658.
- [14] W. A. Herrmann, W. M. Wachter, F. E. Kühn, R. W. Fischer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, 553, 443-452.
- [15] F. Reiner, Masterarbeit, Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg **2007**.
- [16] F. B. Burt, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1910**, 97, 1171-1174.



- [17] M. J. Cohen, J. S. Harris, *Applied Physics Letters* **1978**, 33, 812-814.
- [18] M. J. Cohen, J. S. Harris, *Electron Devices Meeting* **1978**, 24, 247-249.
- [19] R. A. Scranton, J. S. Best, J. O. McCaldin, *Journal of Vacuum Science and Technology* **1977**, 14, 930-934.
- [20] R. A. Scranton, *Journal of Applied Physics* **1977**, 48, 3838-3842.
- [21] A. E. Thomas, J. Woods, Z. V. Hauptman, *Journal of Physics D: Applied Physics* **1983**, 16, 1123-1136.
- [22] Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Japanese Patent 55 137 671, **1980**.
- [23] Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Japanese Patent 58 93 117, **1983**.
- [24] Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Japanese Patent 58 93 164, **1983**.
- [25] R. Nowak, C. Joyal, D. Weber, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, 143, 413-417.
- [26] N. Radic, H. B. Mark, *Analytica Chimica Acta* **1982**, 144, 253-259.
- [27] W. Scherer, R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, F. Reiner, C. Helbig, F. Mayr, S. Altmannshofer, M. Presnitz, *Base-assisted polymerization of methyltrioxorhenium*, **Manuskript in Vorbereitung**.
- [28] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 2318-2319.
- [29] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, R. W. Fischer, *Angewandte Chemie* **1997**, 109, 2767-2768.
- [30] W. Herrmann, A. Rost, J. Mitterpleininger, N. Szesni, S. Sturm, R. Fischer, F. Kühn, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 7440-7442.
- [31] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Accounts of Chemical Research* **1997**, 30, 169-180.
- [32] W. A. Herrmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 500, 149-173.
- [33] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. Correia, *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, 94, 213-223.
- [34] W. A. Herrmann, J. D. Correia, G. R. Artus, R. W. Fischer, C. C. Romão, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 520, 139-142.

- [35] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angewandte Chemie International Edition English* **1991**, *30*, 1636-1638.
- [36] F. E. Kuehn, A. M. Santos, P. W. Roesky, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, C. D. Valentin, N. Rösch, *Chemistry A European Journal* **1999**, *5*, 3603-3615.
- [37] F. E. Kühn, J. J. Haider, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. C. Romão, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *279*, 44-50.
- [38] M. J. Sabater, M. E. Domine, A. Corma, *Journal of Catalysis* **2002**, *210*, 192-197.
- [39] W. A. Herrmann, M. Wang, *Angewandte Chemie International Edition English* **1991**, *30*, 1641-1643.
- [40] M. Fröba, O. Muth, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 564-567.
- [41] C. Helbig, R. Herrmann, F. Mayr, E. Scheidt, K. Tröster, J. Hanss, H. K. von, G. Heymann, H. Huppertz, W. Scherer, *Chemical Communications* **2005**, 4071-4073.
- [42] W. A. Herrmann, W. Scherer, R. W. Fischer, J. Blümel, M. Kleine, W. Mertin, R. Gruehn, J. Mink, H. Boysen, C. C. Wilson, R. M. Ibberson, L. Bachmann, M. Mattner, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 3231-3243.
- [43] G. Eickerling, Dissertation, Universität Augsburg **2006**.
- [44] W. M. Wachter, Dissertation, TU München **1996**.
- [45] R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, C. Hauf, R. Miller, F. Mayr, H. A. K., E. W. Scheidt, W. Scherer, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 4779-4788.
- [46] C. Helbig, Dissertation, Universität Augsburg **2008**.
- [47] H. S. Genin, K. A. Lawler, R. Hoffmann, W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 3244-3252.
- [48] R. Miller, C. Helbig, G. Eickerling, R. Herrmann, E. W. Scheidt, W. Scherer, *Physica B* **2005**, *359*, 448-450.
- [49] R. Miller, E. Scheidt, G. Eickerling, C. Helbig, F. Mayr, R. Herrmann, W. Scherer, H. K. von, V. Eyert, P. Schwab, *Physical Review B* **2006**, *73*, 165113--.
- [50] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 3223-3230.

- [51] E. Scheidt, R. Miller, C. Helbig, G. Eickerling, F. Mayr, R. Herrmann, P. Schwab, W. Scherer, *Physica B: Condensed Matter* **2006**, 378-380, 1132-1133.
- [52] P. Gisdakis, N. Rösch, É. Bencze, J. Mink, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2001, 981-991.
- [53] P. D. Vaz, P. J. Ribeiro-Claro, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 2005, 1836-1840.
- [54] B. S. Ault, C. Erwin, *Spectrochim. Acta A* **2002**, 58, 1499-1503.
- [55] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Molec. Graphic.* **1996**, 14, 33.
- [56] R. Miller, Diplomarbeit, Universität Augsburg, Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaft **2005**.
- [57] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter **2007**.
- [58] S. Maisch, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaft **2004**.
- [59] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana 2006, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic **2006**.
- [60] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. C. Wilkinson, *Acta Crystallographica* **2001**, E57, m529-m530.
- [61] E. Wilke-Dörfurt, T. Gunzert, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1933**, 215, 369-387.
- [62] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Graphische Betriebe Binderei GmbH **2005**.
- [63] R. Miller, Dissertation, Universität Augsburg **2008**.
- [64] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag **1994**.
- [65] J. H. Ammeter, J. D. Swalen, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 57, 678-698.
- [66] S. Altmannshofer, Dissertation, Uni Augsburg **2009**.
- [67] P. Paetzold, *Chemie: eine Einführung*, de Gruyter **2009**.

- [68] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg + Teubner Verlag **2008**.
- [69] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter **1985**.
- [70] A. Frank, Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart **2004**.
- [71] L. Landau, I. Pomeranchuk, *Phys. Z. Sowjetunion* **1936**, 10, 639.
- [72] A. V. Chaplik, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. (JETP)* **1971**, 60, 1845.
- [73] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH **2009**.
- [74] V. Z. Kresin, G. Deutscher, S. A. Wolf, *Journal of Superconductivity* **1988**, 1, 327-337.
- [75] A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinko, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V. K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H. U. Habermeier, B. Keimer, *Science* **2011**, 332, 937-940.
- [76] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angewandte Chemie International Edition English* **1991**, 30, 1638-1641.
- [77] S. M. Nabavizadeh, M. Rashidi, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 351-357.
- [78] C. C. Romao, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chemical Reviews* **1997**, 97, 3197-3246.
- [79] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *Journal of Molecular Catalysis A Chemistry* **1994**, 86, 243-266.
- [80] P. Ferreira, W. M. Xue, É. Bencze, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 5834-5841.
- [81] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kipfrof, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 372, 351-370.
- [82] M. Zhou, K. R. Jain, A. Günyar, P. N. Baxter, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 2907-2914.
- [83] S. M. Nabavizadeh, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 4204-4208.
- [84] F. E. Kühn, J. J. Haider, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. C. Romao, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, 279, 44-50.
- [85] B. R. James, R. J. Williams, *Journal of the Chemical Society* **1961**, 2007-2019.

- [86] M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chemical Reviews* **1979**, 79, 1-15.
- [87] M. Goehring, D. Voigt, *Naturwissenschaften* **1953**, 40, 482.
- [88] M. Goehring, D. Voigt, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1956**, 285, 181-190.
- [89] D. Chapman, R. J. Warn, A. G. Fitzgerald, A. D. Yoffe, *Transactions of the Faraday Society* **1964**, 60, 294-300.
- [90] V. Walatka, M. Labes, J. Perlstein, *Physical Review Letters* **1973**, 31, 1139-1142.
- [91] R. Greene, G. Street, L. Suter, *Physical Review Letters* **1975**, 34, 577-579.
- [92] A. J. Banister, I. B. Gorrell, *Advanced Materials* **1998**, 10, 1415-1429.
- [93] G. Street, R. Greene, *IBM Journal of Research and Development* **1977**, 99-110.
- [94] M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 3844-3848.
- [95] A. J. Banister, N. R. Smith, *Journal of Chemical Education* **1982**, 59, 1058-1062.
- [96] M. W. Witt, W. I. Bailey, R. J. Lagow, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 1668-1669.
- [97] M. Akhtar, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Milliken, A. G. MacDiarmid, *Inorganic Chemistry* **1978**, 17, 1539-1542.
- [98] A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 2371-2379.
- [99] R. Bruchhaus, Dissertation, TU München **1983**.
- [100] F. Kennett, G. MacLean, J. Passmore, M. Rao, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1982**, 851-857.
- [101] B. Meyer, B. Mulliken, H. Weeks, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1980**, 8, 291-300.
- [102] A. J. Banister, Z. V. Hauptman, J. M. Rawson, S. T. Wait, *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6, 1161-1164.
- [103] H. P. Fritz, R. Bruchhaus, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1983**, 38b, 1375-1382.

- [104] T. Chivers, A. W. Cordes, R. T. Oakley, W. T. Pennington, *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 2429-2435.
- [105] W. Jolly, K. Maguire, D. Rabinovich, *Inorganic Chemistry* **1963**, 2, 1304-1305.
- [106] H. Vincent, Y. Monteil, M. P. Berthet, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **1980**, 42, 5-7.
- [107] H. W. Roesky, P. Schäfer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Zeitschrift für Naturforschung B, Anorganische Chemie und Organische Chemie* **1983**, 38B, 347.
- [108] J. Bojes, T. Chivers, P. W. Coddington, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, 22, 1171-1173.
- [109] H. Koenig, R. T. Oakley, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 2, 73-74.
- [110] A. J. Banister, H. G. Clarke, *Inorganic Syntheses*, Bd.17, **1977**, 189-192.
- [111] J. Nelson, H. G. Heal, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1970**, 6, 429-433.
- [112] T. Chivers, *Chemical Reviews* **1985**, 85, 341-365.
- [113] W. Gregory, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1935**, 21, 315.
- [114] S. Irsen, P. Jacobs, R. Dronskowski, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, 627, 321-325.
- [115] W. Scherer, M. Spiegler, B. Pedersen, M. Tafipolsky, W. Hieringer, B. Reinhard, A. J. Downs, G. S. McGrady, *Chemical Communications* **2000**, 635-636.
- [116] O. Glemser, *Angewandte Chemie* **1963**, 697-706.
- [117] D. Clark, *Journal of the Chemical Society* **1952**, 1615-1620.
- [118] G. Alange, A. Banister, B. Bell, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1972**, 2399-2400.
- [119] G. Wieggers, A. Vos, *Acta Crystallographica* **1966**, 20, 192-197.
- [120] H. Schröder, O. Glemser, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1958**, 298, 78-83.
- [121] S. T. Herler, Dissertation, LMU München **2005**.

- [122] E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* **1931**, 70, 204.
- [123] K. Wade, *Advances in Inorganic Chemistry Radiochemistry* **1976**, 18, 1-66.
- [124] R. Gleiter, *Angewandte Chemie* **1981**, 93, 442-450.
- [125] W. L. Jolly, *Sulfur Research Trends* **1972**, 92-102.
- [126] R. T. Oakley, *Progress in inorganic chemistry*, Bd.36, **1988**, 299-391.
- [127] B. M. Gimarc, N. Trinajstić, *Pure and Applied Chemistry* **1980**, 52, 1443-1458.
- [128] H. W. Roesky, *Angewandte Chemie* **1979**, 91, 112-118.
- [129] A. J. Banister, *Nature Physical Science* **1972**, 237, 92-93.
- [130] A. Hazell, R. Hazell, *Acta Chemica Scandinavica* **1972**, 26, 1987-1995.
- [131] R. Bartetzko, R. Gleiter, *Inorganic Chemistry* **1978**, 17, 995-997.
- [132] W. K. Ip, W. K. Li, *Journal of Molecular Structure* **1984**, 109, 367-371.
- [133] A. Zalkin, T. Hopkins, D. Templeton, *Inorganic Chemistry* **1966**, 5, 1767-1770.
- [134] A. MacDiarmid, P. Russo, M. Saran, C. Mikulski, A. F. Garito, A. Heeger, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 6358-6363.
- [135] J. Stejny, R. W. Trinder, J. Lugosz, *Journal of Materials Science* **1981**, 16, 3161-3170.
- [136] G. Heger, S. Klein, L. Pintschovius, H. Kahlert, *Journal of Solid State Chemistry* **1978**, 23, 341-347.
- [137] K. Kaneto, K. Tanimura, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Solid State Communications* **1977**, 22, 383-385.
- [138] R. H. Dee, A. J. Berlinsky, J. F. Carolan, E. Klein, N. J. Stone, B. G. Turrell, G. B. Street, *Solid State Communications* **1977**, 22, 303-306.
- [139] P. Barrett, G. M. Brimlow, W. G. Herrenden-Harke, M. G. Priestley, *Journal of Physics F: Metal Physics* **1981**, 11, 859-871.
- [140] F. de la Cruz, H. J. Stolz, *Solid State Communications* **1976**, 20, 241-243.
- [141] K. Kaneto, S. Sasa, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Journal of the Physical Society of Japan* **1980**, 49, 1902-1908.

- [142] K. Yoshino, Y. Makio, K. Kaneto, Y. Inuishi, *Journal of Applied Physics* **1977**, 16, 1047-1048.
- [143] W. Beyer, W. D. Gill, G. B. Street, *Solid State Communications* **1978**, 27, 343-348.
- [144] C. Hsu, M. M. Labes, *Journal of Chemical Physics* **1974**, 61, 4640-4645.
- [145] R. J. Soulen, D. B. Utton, *Solid State Communications* **1977**, 21, 105-108.
- [146] R. Civiak, W. Junker, C. Elbaum, H. I. Kao, M. M. Labes, *Solid State Communications* **1975**, 17, 1573-1575.
- [147] K. Kaneto, M. Yamamoto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Journal of the Physical Society of Japan* **1979**, 47, 167-175.
- [148] L. J. Azevedo, P. M. Chaikin, W. G. Clark, W. W. Fuller, J. Hamann, *Physical Review B* **1979**, 20, 4450-4456.
- [149] W. J. De Haas, J. De Boer, G. J. Van den Berg, *Physica* **1934**, 1, 1115-1124.
- [150] J. Kondo, *Progress of Theoretical Physics* **1964**, 32, 37-49.
- [151] J. Kondo, *Proceedings of the Japan Academy, Ser. B* **2006**, 82, 328-338.
- [152] R. I. Civiak, C. Elbaum, L. F. Nichols, H. I. Kao, M. M. Labes, *Physical Review B* **1976**, 14, 5413-5421.
- [153] L. Azevedo, W. Clark, G. Deutscher, R. Greene, G. Street, L. Suter, *Solid State Communications* **1976**, 19, 197-201.
- [154] P. Barrett, R. G. Chambers, P. Feenan, W. G. Herrenden-Harker, M. G. Priestley, R. W. Trinder, S. F. Read, *Journal of Physics F: Metal Physics* **1980**, 10, L89-L94.
- [155] J. A. Woollam, R. B. Somoano, P. O'Connor, *Physical Review Letters* **1974**, 32, 712-714.
- [156] I. J. Lee, S. E. Brown, M. Naughton, *Journal of the Physical Society of Japan* **2006**, 75, 051011.
- [157] I. J. Lee, M. J. Naughton, G. M. Danner, P. M. Chaikin, *Physical Review Letters* **1997**, 78, 3555-3558.
- [158] E. W. Scheidt, C. Hauf, F. Reiner, G. Eickerling, W. Scherer, *Journal of Physics: Conference Series* **2011**, 273, 1-4.



- [159] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Dover Publications Inc. **1996**.
- [160] M. Rasolt, Z. Tesanovic, *Reviews of Modern Physics* **1992**, 64, 709-754.
- [161] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, *Soviet Physics JETP* **1961**, 12, 1243-1253.
- [162] W. Pint, E. Schachinger, *Physica C* **1989**, 159, 33-42.
- [163] H. J. Gardner, A. Kumar, L. Yu, P. Xiong, M. P. Warusawithana, L. Wang, O. Vafek, D. G. Schlom, *Nature Physics* **2011**, 7, 1-6.
- [164] Y. Seguchi, T. Tsuboi, T. Suzuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **1992**, 61, 1875-1878.
- [165] Y. Seguchi, T. Tsuboi, T. Suzuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **1993**, 62, 2564-2567.
- [166] A. Rogachev, T. C. Wei, D. Pekker, A. T. Bollinger, P. M. Goldbart, A. Bezryadin, *Physical Review Letters* **2006**, 97, 137001.
- [167] V. G. Kogan, N. Nakagawa, *Physical Review B* **1987**, 35, 1700-1707.
- [168] T. C. Wei, D. Pekker, A. Rogachev, A. Bezryadin, P. M. Goldbart, *Europhysics Letters* **2006**, 75, 943-949.
- [169] M. Y. Kharitonov, M. V. Feigelman, *Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz. (JETP Letters)* **2005**, 82, 473-477.
- [170] R. L. Greene, P. M. Grant, G. B. Street, *Physical Review Letters* **1975**, 34, 89-92.
- [171] J. M. Harper, R. L. Greene, P. M. Grant, G. B. Street, *Physical Review B* **1977**, 15, 539-543.
- [172] L. F. Lou, *Journal of Applied Physics* **1989**, 66, 979-981.
- [173] B. Mühlischlegel, *Zeitschrift für Physik* **1959**, 155, 313-327.
- [174] S. Jantz, Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg **2010**.
- [175] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart **1954**.

- [176] J. Passmore, M. N. Sudheendra, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1980**, 1268-1269.
- [177] A. Meuwsen, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1931**, 64, 2311-2315.
- [178] K. Reuschel, Dissertation, Erlangen **1951**.
- [179] A. Meuwsen, *Silicium, Schwefel, Phosphate*, Bd. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., **1955**, 131-132.
- [180] O. Glemser, S. Austin, F. Gerhart, *Chemische Berichte* **1964**, 97, 1262-1265.
- [181] A. J. Banister, Z. V. Hauptman, A. G. Kendrick, United States Patent 4,555,316, **1985**.
- [182] A. Banister, Z. V. Hauptman, A. G. Kendrick, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 18, 1016-1018.
- [183] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, T. Roisnel, *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, 135, 140-148.
- [184] R. D. Smith, J. R. Wyatt, J. J. DeCorpo, F. E. Saalfeld, M. J. Moran, A. G. MacDiarmid, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 1726-1730.
- [185] N. Ueno, K. Sugita, O. Koga, S. Suzuki, K. Yoshino, K. Kaneto, Y. Inuishi, *Japanese Journal of Applied Physics* **1979**, 18, 1597-1598.
- [186] M. D. Allendorf, C. Bernard, *Chemical vapor deposition: proceedings of the Fourteenth International Conference and EUROCVT-11*, **1997**, 115-122.
- [187] A. J. Banister, A. J. Fielder, R. G. Hey, N. R. Smith, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, 1457-1460.
- [188] A. J. Banister, United States Patent 4,268,491, **1981**.
- [189] S. H. Irsen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen **2002**.
- [190] A. A. Bright, M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, C. M. Mikulski, A. G. MacDiarmid, *Applied Physics Letters* **1975**, 26, 612-615.
- [191] S. Suzuki, Y. Makita, *Acta Crystallographica B* **1978**, 34, 732-735.
- [192] P. M. Dominiak, J. Herold, W. Kolodziejski, K. Wozniak, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 1590-1598.

- [193] New Jersey Zinc Company, Private Communication, Palmerton, Pennsylvania.
- [194] I. Macklin, G. Street, W. Gill, *Journal of Chemical Physics* **1979**, 70, 2425-2430.
- [195] H. Ancelin, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, J. Yarwood, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1990**, 28, 1611-1619.
- [196] X. Mathew, V. U. Nayar, *Spectrochimica Acta A* **1988**, 44, 1061-1062.
- [197] W. H. Schroeder, P. Urone, *American Chemical Society* **1978**, 12, 545-550.
- [198] J. J. Hauser, *Solid State Communications* **1975**, 17, 1577-1580.
- [199] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Physical Review Letters* **1973**, 31, 44-47.
- [200] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, *Advances in Physics* **1975**, 24, 407-461.
- [201] B. Abeles, H. L. Pinch, J. I. Gittleman, *Physical Review Letters* **1975**, 35, 247-250.
- [202] R. Gillespie, J. Sawyer, D. Slim, J. Tyrer, *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 1296-1302.
- [203] A. J. Banister, N. R. Smith, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, 937-941.
- [204] A. Turowski, R. Appel, W. Sawodny, K. Molt, *Journal of Molecular Structure* **1978**, 48, 313-323.
- [205] I. P. Parkin, J. D. Woollins, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1990**, 47, 141-143.
- [206] A. J. Banister, H. G. Clarke, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1972**, 2661-2663.
- [207] A. Apblett, A. J. Banister, D. Biron, A. G. Kendrick, *Inorganic Chemistry* **1986**, 25, 4451-4452.
- [208] W. A. Herrmann, *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry, Vol. 10: Catalysis*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **2002**.
- [209] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorganic Chemistry* **1981**, 20, 3799-3812.
- [210] A. J. Banister, J. A. Durrant, I. Rayment, H. M. Shearer, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 928-930.

- [211] M. K. Das, J. W. Bibber, J. Zuckermann, *Journal of Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 2864-2867.
- [212] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, *Inorganic Syntheses* **2002**, 33, 110-112.
- [213] L. J. Morris, A. J. Downs, T. M. Greene, G. S. McGrady, W. A. Herrmann, P. Sirsch, W. Scherer, O. Gropen, *Organometallics* **2001**, 20, 2344-2352.
- [214] S. F. Parker, H. Herman, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **2000**, 56, 1123-1129.
- [215] I. P. Bakhalova, A. D. Vasilyev, A. I. Kruglik, L. A. Solovyev, *Journal of Structural Chemistry* **1994**, 35, 74-81.
- [216] M. Meilikhov, K. Yusenko, A. Torrisi, B. Jee, C. Mellot-Draznieks, A. Pöppel, R. A. Fischer, *Angewandte Chemie* **2010**, 122, 6348-6351.
- [217] M. Villena-Blanco, W. L. Jolly, *Inorganic Syntheses*, Bd.9, **1967**, 98-102.
- [218] A. Maaninen, J. Siivari, R. S. Laitinen, T. Chivers, *Inorganic Syntheses*, Bd.33, **2002**, 196-199.
- [219] W. Jolly, K. Maguire, *Inorganic Syntheses*, Bd.9, **1967**, 102-111.
- [220] I. Nevitt, H. S. Rzepa, J. D. Woolins, *Spectrochimica Acta* **1989**, 45A, 367-369.
- [221] A. J. Banister, P. J. Dainty, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1972**, 2658-2661.
- [222] A. J. Banister, Z. V. Hauptman, A. G. Kendrick, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1987**, 915-924.
- [223] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Studienbücher **1999**.
- [224] U. Thewalt, *Zeitschrift für Naturforschung* **1980**, 35b, 855-859.
- [225] U. Thewalt, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1981**, 476, 105-108.
- [226] Bruker {AXS} Inc., SAINT, v7.68A, Madison (WI), USA **2008**.
- [227] G. M. Sheldrick, SADABS, v.2008/2, Göttingen **2008**.
- [228] L. Palatinus, G. Chapuis, *Journal of Applied Crystallography* **2007**, 40, 786-790.
- [229] S. VanSmaalen, L. Palatinus, M. Schneider, *Acta Crystallographica A* **2003**, 59, 459-469.

- [230] C. K. Johnson, H. A. Levy, *International Tables for X-Ray Crystallography Vol. IV*, Kynoch Press Birmingham **1974**, 311-336.
- [231] X-Area, STOE & Cie GmbH, V1.35, Darmstadt, **2006**.
- [232] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Journal of Applied Crystallography* **1994**, 27, 435.
- [233] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica A* **2008**, A64, 112-122.
- [234] R. H. Blessing, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **1995**, 51, 33-38.
- [235] J. Petermann, N. Wagner, R. Young, *Colloid and Polymer Science* **1981**, 259, 247-251.
- [236] A. Kawaguchi, S. Isoda, J. Petermann, K. Katayama, *Colloid and Polymer Science* **1985**, 263, 631-637.
- [237] K. Leinenweber, Crystal Cracker V.189, Arizon State University **2005**.

## Liste der Publikationen

- [1] **Possible indicators for low dimensional superconductivity in the quasi-1D carbide  $\text{Sc}_3\text{CoC}_4$**

E.-W. Scheidt, C. Hauf, F. Reiner, G. Eickerling, W. Scherer, Journal of Physics: Conference Series **2011**, 273, 012083.

- [2] **On the nature of  $\beta$ -agostic bonding in late transition metal alkyl complexes**

W. Scherer, V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leuser, D. Stalke, Angewandte Chemie **2011**, 123, 2897 - 2902.

W. Scherer, V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leuser, D. Stalke, Angewandte Chemie Int. Ed. **2011**, 50, 2653 - 2664.

- [3] **Base-assisted polymerization of methyltrioxorhenium**

W. Scherer, R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, F. Reiner, C. Helbig, F. Mayr, S. Altmannshofer, M. Presnitz, Manuskript in Vorbereitung.

## **Danksagung**

Ich möchte im Folgenden allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer für die Möglichkeit, die Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften durchführen zu dürfen, für die Vergabe des interessanten Themas, für seine stets große Hilfsbereitschaft bei Fragestellungen und Problemen und für die wissenschaftlichen Diskussionen, aus denen immer wieder neue Impulse für diese Arbeit entstanden.

Bei Herrn Prof. Dr. Henning Höppe bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt möchte ich für die vielen zielgerichteten und hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besonderen Dank aussprechen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Klaus Ruhland für die Hilfe bei chemischen Fragestellungen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Wolfgang Brütting für die Möglichkeit, die Aufdampfanlage an seinem Lehrstuhl zu nutzen. Außerdem danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Andreas Opitz, Herrn Mark Gruber und Frau Julia Wagner für die Unterstützung bei der Benutzung der Anlage.

Herrn Prof. Dr. Ingo Krossing und seiner Doktorandin Frau Julia Schaefer danke ich für die Hilfe bei der Konstruktion einer SO<sub>2</sub>-Anlage.

Herrn Prof. Dr. Thomas Klapötke danke ich für seine Hilfe und das Bereitstellen eines Laborplatzes für die Synthese von (SN)<sub>x</sub>-Einkristallen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jack Passmore für die Möglichkeit, für einige Wochen an der Universität von New Brunswick in Kanada Grundzüge der (SN)-Chemie zu erlernen und seine nette und stets hilfreiche Art bei aufgetretenen Fragen.

Ich danke Herrn Dr. Günther Schmid von der Firma Siemens AG aus Erlangen und Herrn Dr. Karsten Heuser von der Firma OSRAM Opto Semiconductors GmbH aus Regensburg für die wissenschaftlichen Diskussionen und die Hilfestellungen rund um die verschiedenen Abscheidungstechniken.

Für sein großes Engagement bei der Kontaktierung von Proben für physikalische Messungen und sein außergewöhnliches handwerkliches Geschick danke ich dem Techniker Willi Tratz.

Des Weiteren danke ich den Technikern Frau Andrea Mohs, Frau Charlotte Rödde, Frau Martina Falb und Herrn Oliver Kohler für die stets freundliche und zeitnahe Hilfe bei Messungen, Computerproblemen, Geräten, Bestellungen und Synthesen.

Ich danke Herrn Dr. Franz Mayr für die Durchführung der IR-Transmissions-Messungen.

Herrn Michael Herzinger danke ich für die stets hilfreichen Diskussionen hinsichtlich der Arbeit, seine Ideen und Hilfestellungen, die stets sehr angenehme und herzliche Büroatmosphäre und auch für die schönen Erlebnisse außerhalb der Arbeit.

Herrn Christian Gold danke ich für die Hilfe bei physikalischen Messungen, seine unterhaltsame Art und die stets fachlichen Diskussionen.

Mein Dank gilt Herrn Christoph Hauf und Herrn Andreas Fischer für die Hilfe bei der Durchführung und der Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente.

Herrn Stefan Jantz danke ich für die zuverlässige Hilfe bei den Synthesen der Ausgangsmaterialien.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Doktoranden, Diplomanden, Masterstudenten und Bachelorstudenten für das hervorragende Arbeitsklima: Herrn Dr. Andreas Obenhuber, Herrn Dr. Andreas Brück, Herrn Dr. Georg Eickerling, Herrn Manuel Presnitz, Frau Petra Meixner, Herrn Peter Groß, Herrn Martin Uffinger, Herrn Killian Batke, Frau Lena Reichhardt, Herrn Dominik Schmitz, Herrn Christian Schneider, Frau Verena Herz.

Ein besonderer Dank gilt auch der Sekretärin Frau Ursula Fischer für die prompte Erledigung aller administrativen Aufgaben und die stets nette Ansprache.



# Curriculum Vitae

## Persönliche Daten

Name: Florian Daniel Thomas Reiner

Geburtsdatum: 30.08.1982

Geburtsort: Augsburg

## Schulbildung

1988-1992: Grundschule Birkenau Augsburg/Lechhausen.

1992-2001: Abitur am Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg.

## Grundwehrdienst

2001-2002: 11-monatiger Grundwehrdienst 5. Transportbataillon 220 in Günzburg.

## Studium

2002-2005: Bachelor-Studiengang „Materialwissenschaften“ an der Universität Augsburg.

Sept. 2005: Bachelorarbeit am Lehrstuhl Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg bei Herrn Prof. Dr. Scherer mit dem Thema: „Synthese und Charakterisierung interkalierter Dichalcogeniden“.

2005-2007: Internationaler Master-Studiengang „Materials Science“ an der Universität Augsburg.

Okt. 2007: Masterarbeit am Lehrstuhl Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg bei Herrn Prof. Dr. Scherer mit dem Thema: „Herstellung von *poly*-MTO-Schichten mittels chemischer Abscheidungsprozesse“.

2008-2011: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Scherer an der Universität Augsburg.

2008-2012: Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften  
im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Scherer an der Universität Augsburg.